LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES SOLIDES

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
PARIS
pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE DES MATERIAUX

par

**Valérie MERCIER**

*Sujet de la thèse :* ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET STRUCTURALES DES INTERFACES AU_GA AS(1 10) CU_GA AS(110) EN FORMATION

soutenue le 28 Juin 1983 devant la commission composée de :

MM. M. BALKANSKI *Président*

M. BENSOUSSAN

J.F. PETROFF } *Examinateurs*

A. VAPAILLE

C.A. SEBENNE

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES SOLIDES

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE DES MATERIAUX

par

**Valérie MERCIER**

*Sujet de la thèse :* ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET STRUCTURALES DES INTERFACES AU_GA AS(1 1 0) CU_GA AS(110) EN FORMATION

soutenue le 28 Juin 1983 devant la commission composée de :

MM. M. BALKANSKI *Président*

M. BENSOUSSAN

J.F. PETROFF } *Examinateurs*

A. VAPAILLE

C.A. SEBENNE

## RESUME

Par diffraction d'électrons lents et spectroscopies de rendement de photoémission, d'électrons Auger et de pertes d'énergie d'électrons, on suit, sous ultra-vide, les propriétés structurales et électroniques d'une surface (110) clivée propre de GaAs, sous l'effet d'une métallisation croissante par Cu ou Au de $10^{-3}$ à $10^{2}$ monocouches, suivi ou non d'un recuit.

On montre, en analysant l'évolution en surface de l'ordre cristallin, du gradient de composition, du travail de sortie, de l'énergie d'ionisation et des densités électroniques, que pour Au et Cu, l'interface se forme en deux étapes, par formation d'un composé allié, bidimensionnel, à la monocouche, suivi d'ilôts métalliques recouvrant progressivement toute la surface.



Mots clés

Interface métal-semiconducteurs, spectroscopie de rendement de photoémission, arséniure de gallium.

*Monsieur M. BALKANSKI m'a accueillie au Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Pierre et Marie CURIE.*

*Ce travail a été réalisé sous la direction scientifique de Monsieur C.A. SEBENNE, avec le concours de l'équipe Surface-Interface : D. BOLMONT, P. CHEN, B. HELIE, F. PROIX, A. TALEB.*

*Madame J. NGUYEN a assuré avec célérité la frappe de ce mémoire.*

*Mesdames P. CREPIN et S. BOUDON en ont assuré efficacement l'impression.*

*J'adresse ici mes remerciements à l'ensemble du personnel scientifique et technique pour l'aide qu'il m'a fréquemment apportée.*

*De même je tiens à remercier mes parents et amis qui m'ont aidé à mener à terme ce travail.*

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE 1 : PRESENTATION DES DIFFERENTES TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION IN-SITU.

I. La diffraction d'électrons lents
II. Spectrométrie Auger
III. Spectroscopie de rendement de photoémission
IV. Pertes d'énergie d'électrons lents

CHAPITRE 2 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL
I. Le dispositif experimental
II. Préparation in-situ des échantillons
III. Mesures
IV. Exploitation des données

CHAPITRE 3 : PRESENTATION DU SUBSTRAT ET DES ADSORBATS
I. L'arséniure de gallium
II. Les adsorbats

CHAPITRE 4 : L'INTERFACE Cu/GaAs(110) PREPAREE A TEMPERATURE AMBIANTE
A. EXPOSE DES RESULTATS
I. D.E.L.
II. Spectrométrie Auger
III. Pertes d'énergie d'électrons lents
IV. Spectroscopie de rendement de photoémission
IV.1 Détermination du travail de sortie
IV.2 Détermination de l'énergie d'ionisation
B. DISCUSSION-INTERPRETATION
I. Spectrométrie Auger, D.E.L.
II. Les pertes d'énergie d'électrons lents
III. La spectroscopie de rendement de photoémission
C. COMPARAISON AVEC L'INTERFACE Ag/GaAs(110)

CHAPITRE 5 : L'INTERFACE Au/GaAs(110) PREPAREE A TEMPERATURE AMBIANTE

A. EXPOSE DES RESULTATS

I. D.E.L.

II. Spectrométrie Auger

III. Les pertes d'énergie d'électrons lents

IV. Spectroscopie de rendement de photoémission

B. DISCUSSION

I. D.E.L., Spectroscopie de rendement de photoémission

II. Spectrométrie Auger

CHAPITRE 6 : EFFETS DU RECUIT SUR LES INTERFACES Cu/GaAs(110), Au/GaAs (110)

A. RESULTATS

I. D.E.L.

II. Spectroscopie de rendement de photoémission

III. Spectrométrie Auger

B. INTERFACE Cu/GaAs(110)

C. INTERFACE Au/GaAs(110)

CONCLUSION

TABLE DES LEGENDES


| | |
|---|---|
| Figure I.4 | Illustration des 3 étapes du rendement de photoémission |
| Tableau I.6 | Valeur de la longueur de Debye selon le dopage de l'échantillon |
| Figure I.7<br>Figure I.8 | Evolution des contributions des états de surface et de volume sous l'effet de la courbure de bandes, pour différents dopages pour des échantillons dopés p (Fig. I.7) ou n (Fig. I.8) |
| Figure II.1 | Enceinte à ultravide |
| Figure II.3 | Schématisation du dispositif de photoémission |
| Figure II.4 | Schématisation du cycle expérimental |
| Figure III.3 | Effet de la relaxation sur la maille cristallographique et sur les états électroniques en surface |
| Figure III.4 | Densité effective d'états de la surface propre du GaAs (110). Courbes obtenues pour (I) un mauvais clivage, (II) un bon clivage |
| Figure IV.1<br>Figure IV.2 | Evolution avec le recouvrement, des spectres Auger du système Cu/GaAs (110) à basse énergie (Fig. IV.1) et haute énergie (Fig. IV.2). |

Figure IV.3 Evolution de la hauteur des pics Auger avec le recouvrement. En ordonnée sont représentés $\frac{I\Theta}{Io}$ pour le substrat (Ga et As) et $\frac{I\Theta}{I_\infty}$ pour le cuivre.

Figure IV.7 Représentation de la fonction de Fermi en coordonnée semi-logarithmique

Figure IV.8
Figure IV.9 Comparaison entre la fonction de Fermi et la densité effective d'états lorsque la densité d'états croît rapidement dans le même sens que la fonction de Fermi (Fig. IV.8) ou dans le sens opposé (Fig.IV.9)

Figure IV.11 Courbes différences obtenues sur le système Cu-GaAs (110). En ordonnée : échelle arbitraire

Figure IV.12 Comparaison entre les résultats expérimentaux de l'Auger et les courbes calculées d'après un modèle d'alliage.

Figure IV.13 Conséquences de la pénétration d'états de type accepteur sous le niveau de Fermi.

Figure IV.14 Conséquence de la pénétration d'états de type donneur au-dessus du niveau de Fermi

Figure IV.15 Modèle de l'épitaxie de l'Argent sur le GaAs

Figure V.1
Figure V.2 — Evolution avec le recouvrement des spectres Auger du système Au/GaAs (110), à basse énergie (Fig. V.1) et haute énergie (Fig. V.2)

Figure V.3 — Evolution de la hauteur des pics Augers avec le recouvrement. En ordonnée sont représentés $\frac{I\theta}{I_{omc}}$ pour le substrat (As et Ga) et $\frac{I\theta}{I_{\infty}}$ pour l'or

Figure V.8 — Courbes différences obtenues sur le système Au/GaAs (110) . En ordonnée les unités sont arbitraires

Figure V.9 — Comparaison entre les résultats expérimentaux de l'Auger et les courbes calculées d'après un modèle d'Alliage

Figure V.11 — Modèle proposé pour la formation de l'interface Au/GaAs (110)

Figure VI.5
Figure VI.6 — Evolution de la hauteur des pics Auger, avec la température. En ordonnée sont représentés $\frac{I\theta}{I_{omc}}$ pour le substrat (As et Ga) et $I_{\theta}$ pour le cuivre (Fig. VI.5) ou l'or (Fig. VI.6)

Figure VI.7 — Evolution de la concentration en métal sous l'effet de la température, dans lescas du cuivre et de l'or.

# INTRODUCTION

Les propriétés physico-chimiques locales à l'interface entre deux solides en contact forment un domaine d'étude extrèmement vaste et diversifié à la fois suivant la nature des deux solides et suivant le type de problème posé. Ainsi les approches sont bien différentes pour traiter l'adhésion d'un polymère sur une céramique, la soudure entre deux métaux ou les propriétés électriques d'un contact métal-semiconducteur. Cependant, dans la diversité, l'analyse repose sur les éléments de base que sont les positions relatives des différents atomes à l'interface, la nature et la force de leurs liaisons, la stabilité du système.

Dans le domaine des interfaces métal-semiconducteur qui nous interesse ici, de nombreuses études ont été menées surtout dans les trentes dernières années pour mieux comprendre les phénomènes qui commandent la formation d'une barrière de Schottky . Brillson (réf 0.1) a récemment fait le point sur les nombreux travaux qui ont apporté une contribution à l'analyse des paramètres qui fixent le niveau de Fermi par rapport aux bandes du semiconducteur à l'interface.

La barrière de potentiel entre le niveau de Fermi dans le métal et le bord de bande des porteurs majoritaires du semiconducteur à l'interface est au centre de la détermination des performances d'un système semiconducteur, car, tout contact électrique du semiconducteur met en cause une interface métal-semiconducteur.

Dans la détermination théorique de la hauteur de la barrière, deux grands modèles s'opposent :

— Celui de Schottky, pour qui la hauteur de la barrière est égale à la différence des travaux de sortie entre métal et semiconducteur (pour un échantillon dopé n).

— Celui de Bardeen , pour qui la hauteur de la barrière est en partie (ou complètement) déterminée à la surface du semiconducteur , avant la mise en contact avec le métal. Dans ce modèle, la barrière résulterait de l'exis-

tence d'états de surface dans la bande interdite du semiconducteur ; sa valeur serait déterminée, ainsi que celle de la courbure de bandes, par l'équilibre électrostatique entre les charges dûe à ces états de surface, et une région de charge d'espace dont l'étendue en volume dépend du dopage.

Si la densité d'états de surface du semiconducteur est suffisante, le transfert de charges, induit par une mise en contact avec un métal, ne modifie pas cet équilibre électrique ce qui permet la conservation de la courbure de bandes.

Aucun de ces deux modèles ne régit toutes les formations de barrières étudiées expérimentalement. Entre autre, pour la face (110) parfaite de GaAs, l'absence d'états de surface dans le gap ne permet pas l'application du modèle de Bardeen.

Au cours de ces dernières années, une étude des propriétés microscopiques, Tant structurelles qu'électroniques, de différentes interfaces M-S a été amorcée à l'aide de techniques de physique des surfaces dans notre laboratoire (Bolmont, réf III.1, Chen, réf III.10). Cette étude a montrée l'intérêt de l'approche utilisée et permis l'analyse des propriétés d'un certains nombre de systèmes associant des métaux comme Ag, Ga In ou Al à des substrats de GaAs (110) ou Si (111). Le travail présenté ici prolonge ces résultats et concerne les systèmes :

— Cu/GaAs (110)
— Au/GaAs (110)

Plusieurs considérations ont guidé ce choix :

— Avec l'argent (précédemment étudié), ces deux métaux complètent une même colonne (métaux de transition). Il est alors intéressant de comparer ces deux interfaces à celle Ag/GaAs (110).

— l'or (dopé Ge) est un métal souvent utilisé pour réaliser des contacts ohmiques sur le GaAs

— Le GaAs a, quant à lui, été choisi pour l'avenir prometteur qui lui était alors alloué.

Nous avons, en particulier, tenté de déterminer si les interfaces de ces systèmes avaient un caractère abrupt (ou non) ceci à température ordinaire puis lors de recuits successifs.

Dans le chapitre 1, nous décrivons les techniques expérimentales qui nous permettent de caractériser le processus de formation de ces interfaces. Le chapitre 2 présente le dispositif expérimental, tandis que le chapitre 3 décrit le substrat et les adsorbats utilisés. Les chapitres 4 et 5 présentent les résultats obtenus sur respectivement les interfaces Cu/GaAs (110) et Au/GaAs (110) et les interprétations que nous en donnons. Enfin dans le chapitre 6, nous étudions l'effet des recuits sur ces deux interfaces.

# CHAPITRE 1

## PRESENTATION DES DIFFERENTES TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATIONS IN - SITU

La caractérisation des propriétés structurales et électroniques des interfaces est entreprise à partir de

- la diffraction d'électrons lents (D.E.L)
- la spectroscopie Auger
- la spectroscopie de rendement de photoémission
- les pertes d'énergies d'électrons lents (P.E.E.L.).

Parmi ces techniques, trois sont basées sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un milieu solide. Chacune d'elles est caractérisée par :

- l'énergie primaire du faisceau
- la plage énergétique du détecteur

Toutes ces techniques exploitent une émission d'électrons par le solide, elles nécessitent donc une étude sous vide ou sous atmosphère très rarifiée (P au plus de l'ordre de $10^{-6}$ torr).

De plus, les électrons émis ont une énergie telle qu'ils ne peuvent être issus que d'une région d'épaisseur faible, il s'agit donc de techniques focalisées sur l'étude des propriétés de surface.

En effet pour les techniques où l'excitation incidente est par électrons, l'énergie du faisceau primaire varie de quelques keV (pour l'Auger) à quelques dizaines d'eV (D.E.L). En se reportant aux figures (I.1, I.2), on constate que les profondeurs d'échappement des électrons recueillis sont quelles que soient les techniques, d'environ 10 Å. Dans ces conditions, les informations reçues concernent une zône de surface d'épaisseur de l'ordre de la dizaine d'Angstrom. Ces techniques sont donc parfaitement applicables à l'étude de la formation des premiers plans de l'interface, dans cette limite d'épaisseur.

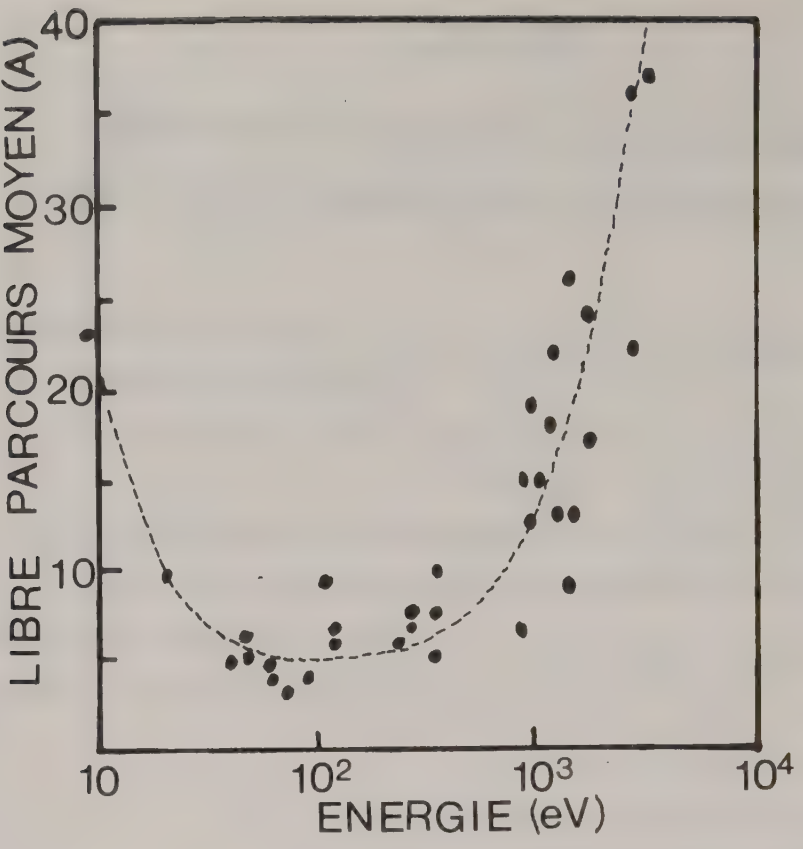
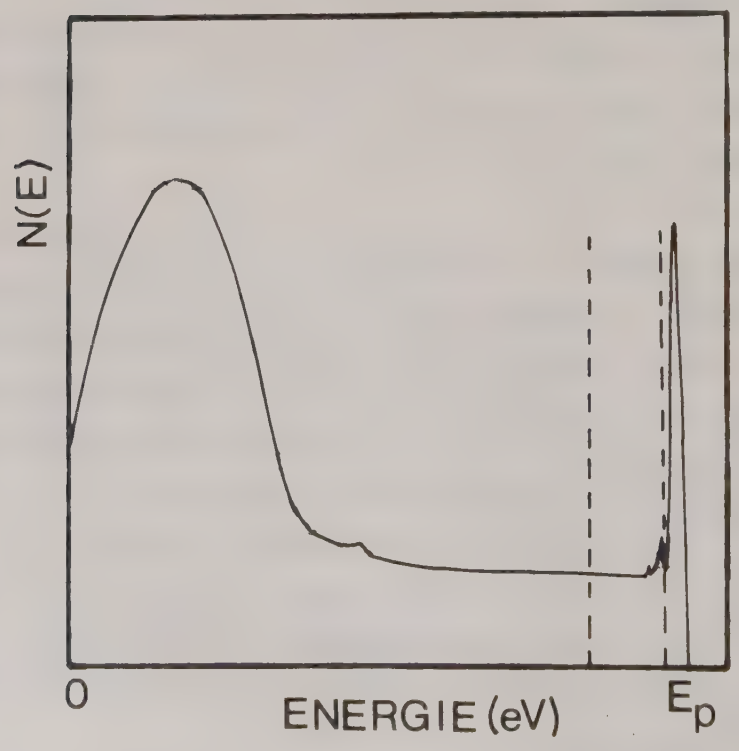



Figure I-1: Libre parcours moyen $L_e$ des électrons dans un solide en fonction de leur énergie, d'après J.C. RIVIERE, Contemp. Phys. 14 (19-(1973) 513.Les points représentent les déterminations expérimentales pour différents matériaux.




FigureI-2: Répartion des électrons réémis par une surface bombardée avec des électrons d'énergie $E_p$.

## I.LA DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS (D.E.L)

Pour étudier la diffraction d'un objet périodique, il faut l'éclairer avec un rayonnement monocinétique dont la longueur d'onde ne soit pas trop différente du pas du réseau.

La DEL consiste à obtenir la distribution spatiale des électrons renvoyés élastiquement par les atomes du cristal.

L'énergie primaire Ep, du faisceau d'électrons incidents, est comprise entre 30 et 100eV, la longueur d'onde associée, $\lambda$ varie, comme :

$\lambda(\mathring{A}) = \frac{12,27}{\sqrt{Ep(ev)}}$ , le dénominateur est donné à la difference des travaux de sortie près.

Celle -ci varie alors entre 2,5 $\mathring{A}$ et 1,2 $\mathring{A}$, elle reste donc toujours du même ordre de grandeur que le pas du réseau cristallin.

On obtient, sur un écran fluorescent, les maxima de diffraction, lorsque pour une direction incidente donnée, les ondes réfléchies interfèrent de façon constructive. D'après la courbe de la figure (I.1), les profondeurs de pénétration des électrons incidents sont de l'ordre de 5 $\mathring{A}$. Ceci permet alors de visualiser le diagramme du réseau réciproque de la surface .

La distribution géométrique des taches observées, lorsque la surface est ordonnée, permet de connaître la symétrie et les dimensions de la maille superficielle.

Le diagramme du réseau réciproque, observé sur l'écran, est défini comme étant (1x1) si la maille superficielle à laquelle il correspond est identique à celle extrapolée du volume. Si après un conditionnement de surface donné (clivage, chauffage, pollution.....) la structure observée n'est plus (ou pas) la (1x1), sa périodicité sera donnée par rapport à la (1x1). Ainsi, par exemple, une maille dite (2x1) sera deux fois plus grande dans une direction que la (1x1).

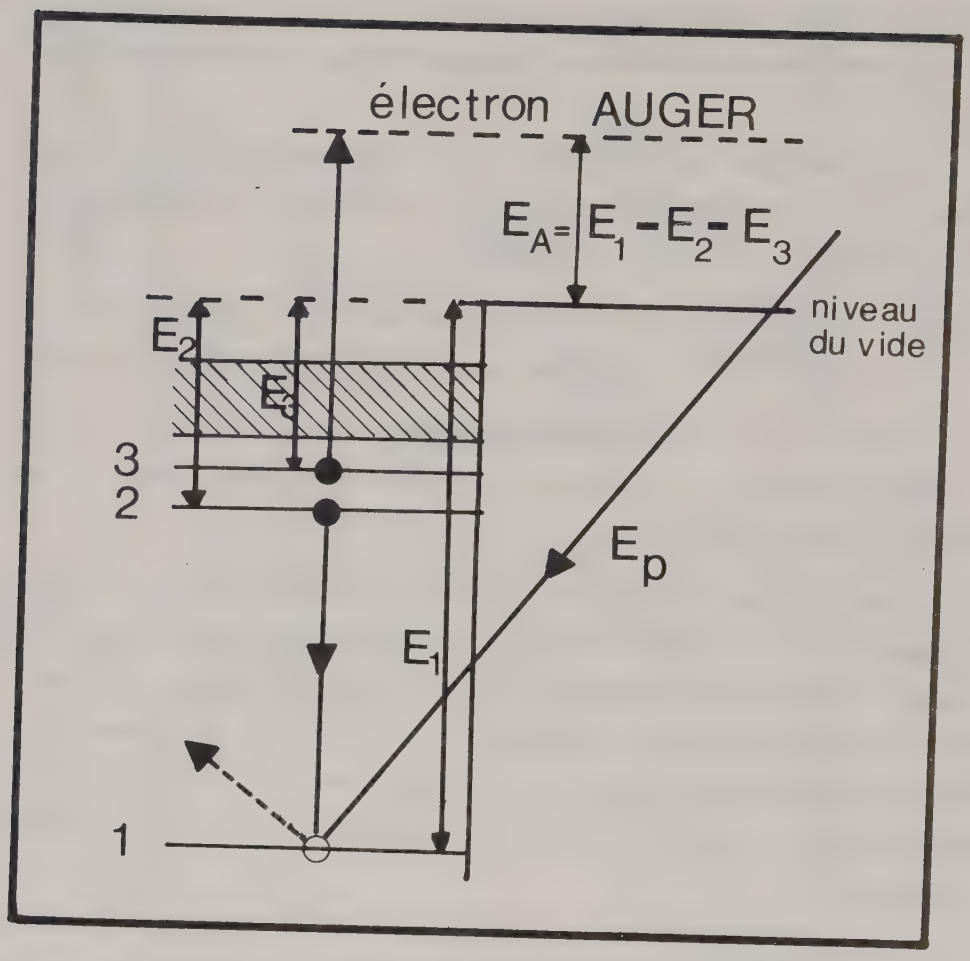



Figure I-3 : Principe de l'effet Auger

Les électrons lents, par leur faible profondeur de pénétration, sont ainsi un outil idéal pour une caractérisation cristallographique de la formation d'une interface : Un dépôt croissant de métal pourra avoir différents effets sur le diagramme de diffraction, soit :

- conserver la structure initiale
- changer la structure initiale, soit en modifiant la périodicité soit en imposant une structure différente.
- supprimer toutes structures, c'est à dire provoquer un désordre, ce qui se traduit par la disparition des taches de diffraction.

## II. SPECTROMETRIE AUGER

Le processus Auger est un processus de recombinaison non radiatif qui fait intervenir un trou profond et des électrons de niveaux énergétiques supérieurs. La figure (I.3) schématise ce phénomène . On discerne trois étapes :

- l'excitation, (ici par un électron incident), d'un niveau atomique profond, d'énergie $E_1$, d'où un électron est éjecté créant un trou profond.
- La desexcitation d'un électron d'énergie $E_2$,supérieure à $E_1$ qui vient occuper la place laissée vacante du niveau $E_1$.

L'excitation d'un électron d'énergie $E_3$ qui reçoit l'énergie $E_1$-$E_2$. Si celle-ci est suffisante l'électron peut sortir du cristal. Il a alors une énergie cinétique $E_{Auger}=E_A$ telle que :

$$E_A = E_1-E_2-E_3$$

Chaque élément à son spectre atomique défini et repertorié (réf I.1, I.2). La mesure de la hauteur absolue des pics caractéristiques, du substrat ou de l'adsorbat, permet de visualiser leurs évolutions respectives avec le recouvrement. Une comparaison avec des modèles théoriques de recou-

vrement, (tels qu'uniforme, ilôts,....) (réf I.3), pourra éventuellement renseigner sur le mode de croissance.

Un autre aspect, non négligeable de la spectroscopie Auger, est de pouvoir discerner de possibles déplacements énergétiques sur certains pics. Ces variations traduisent en fait, par définition du pic, un changement d'environnement électronique de l'atome considéré, d'où le nom de déplacement chimique.

Par ailleurs, l'examen de l'évolution des pics Auger associés au carbone et à l'oxygène, permet de surveiller la pollution éventuelle de la surface.

Cette technique permet donc une caractérisation relative de la composition chimique de l'interface, ainsi qu'une approche du mode de croissance du métal sur le substrat.

## III. LA SPECTROSCOPIE DE RENDEMENT DE PHOTOEMISSION

Une expérience de photoémission consiste à exciter, par un faisceau de photons monochromatiques, les électrons d'un solide, puis à recueillir ceux qui s'échappent hors du solide, c'est à dire ceux dont l'énergie est suffisante pour franchir la barrière de potentiel de surface.

Le modèle en trois étapes (réf I.4) décrit le phénomène pour les électrons de volume. Il se schématise par (Fig. I.4).

### 1ère étape

Absorption de la lumière, caractérisé par un coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$, par excitation d'un électron. La profondeur de pénétration de la lumière est typiquement de quelques centaines d'Å aux énergies de photons UV utilisées en photoémission.

### 2ème étape

Le transport de l'électron excité vers la surface. Plusieurs processus de diffusion sont alors susceptibles de modifier son énergie et sa trajectoire, en particulier,

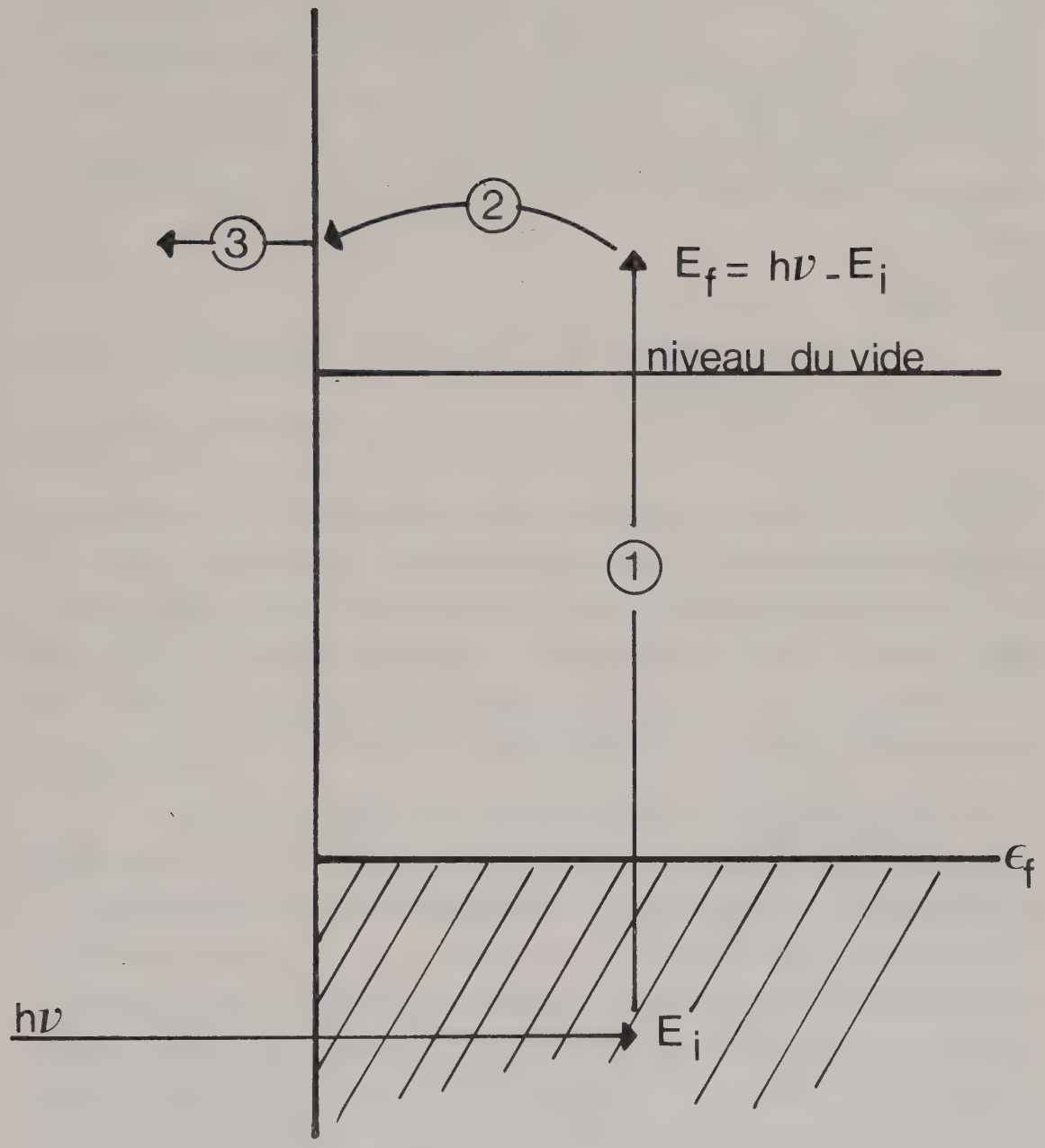



Figure I-4

aux énergies de photons considérées (quelques eV), l'interaction électron-électron est dominante. Le transport de l'électron vers la surface est alors caractérisé par une profondeur d'échappement $L_e$ (hν) qui tient compte de ces différents phénomènes. La probabilité pour que l'électron excité arrive à la surface sera donnée par : $\exp-(\frac{x}{L_e(h\nu)})$. Des études antérieures (réf I.5) permettent d'approximer $L_e(h\nu)$.

3ème étape

Le franchissement de la barrière de potentiel, par les électrons photoexcités.

Les techniques de mesure de photoémission les plus répandues sont :

. Spectroscopie de photoémission U.V, UPS, qui utilise des photons monochromatiques typiquement de 10 à 50 eV, la profondeur d'échappement des électrons est alors dans la gamme des 5 à 10 Å; on collecte essentiellement les électrons de la bande de valence et des premiers niveaux de coeur. En procédant par analyse énergétique, on peut alors observer :

- les changements électroniques dans la bande de valence
- indirectement, l'évolution du niveau de Fermi.

. Spectroscopie de photoémission X : XPS, utilise des photons de l'ordre de $10^3$ eV ce qui correspond à une profondeur d'échappement des électrons photoémis de l'ordre de 20 Å. La haute énergie des photons incidents permet de suivre les niveaux de coeur, c'est à dire les liaisons avec des atomes étrangers en surface. D'éventuels déplacements de ces niveaux mettent en évidence un changement dans l'environnement chimique de l'élément qu'ils caractérisent.

. La spectroscopie de photoémission X de surface : SXPS, est de même nature que la XPS, mais le rayonnement utilisé a une énergie de l'ordre de 100eV, ce qui correspond à une profondeur d'échappement d'environ 5 Å. On effectue les mêmes mesures qu'en XPS mais dans une zône plus limitée à partir de la surface.

Spectroscopie de photoémission résolue angulairement ARUPS.

On envoie sur le cristal des photons monochromatiques dont l'énergie, varie entre 10 et 100eV. La lumière incidente fait un angle $\alpha$ avec la normale à la surface. Les électrons photoémis sont caractérisés par :
l'angle $\theta$ entre la normale et la direction d'analyse.

— l'angle $\varphi$ : entre la projection de la direction d'analyse sur le plan surface (xoy) et l'axe ox.

— Son énergie cinétique $E_c$.

Ceci permet de déterminer :

— La structure de bande du volume $E(\vec{k})$

— La mise en évidence des états de surface.

. Spectroscopie de rendement de photoémission.

Il s'agit d'envoyer sur le cristal des photons monochromatiques de faible énergie (quelques eV), et de procéder ensuite à un "comptage" des électrons photoémis pour une énergie de photons incidents donnée. C'est la technique que nous avons utilisée dans le laboratoire. Elle permet l'exploitation de la bande interdite et nous informe alors, de manière sensible sur l'évolution :

— du niveau de Fermi en surface par rapport aux bords de bandes

— des changements de densité d'états dans la bande de valence.

Caractéristiques électroniques de la surface d'un semiconducteur.

La structure électronique dans la région qui encadre le niveau de Fermi du semiconducteur homogène est décrite par les courbes de dispersion de la structure de bandes. Plus simplement ici en raison du caractère intégré des mesures effectuées, on s'en tiendra aux densités d'états, qui fixent en particulier les positions respectivement des bandes de valence de conduction et du niveau de Fermi. L'existence d'une surface, c'est à dire d'un arrêt de la périodicité cristalline, induit l'apparition de liaisons rompues, déformées ou modifiées auxquelles sont associés des niveaux électroniques distincts de ceux du volume, appelés états de surface, qui peuvent se placer en des positions interdites dans le volume.

De tels états existent sur une surface propre et parfaite, leur distribution dépend de la méthode de préparation de la surface, de son degré de perfection (états dûs aux défauts) et de son degré de contamination (états dûs à l'adsorption d'atomes étrangers).

Selon que ces états de surface sont de type accepteur (ou donneur), situés au-dessous (au-dessus) du niveau de Fermi, l'état d'occupation dans lequel ils se trouvent crée une charge électrique superficielle (positive ou négative). La neutralité électrique d'ensemble du semiconducteur implique alors l'existence d'une région dite de charge d'espace, où la densité de porteurs libres est différente de celle du volume.

L'uniformité de la position du niveau de Fermi dans le semiconducteur entraîne une courbure des bandes au voisinage de la surface. Celle-ci se détermine en résolvant l'équation de Poisson. Dans le cas simple où les conditions suivantes sont remplies :

- homogénéité du semiconducteur
- homogénéité de la surface plane
- donneurs et accepteurs tous ionisés,

le principe de résolution est le suivant (réf 1-6)

. L'équation de Poisson à une dimension, z, normale à la surface, s'écrit :

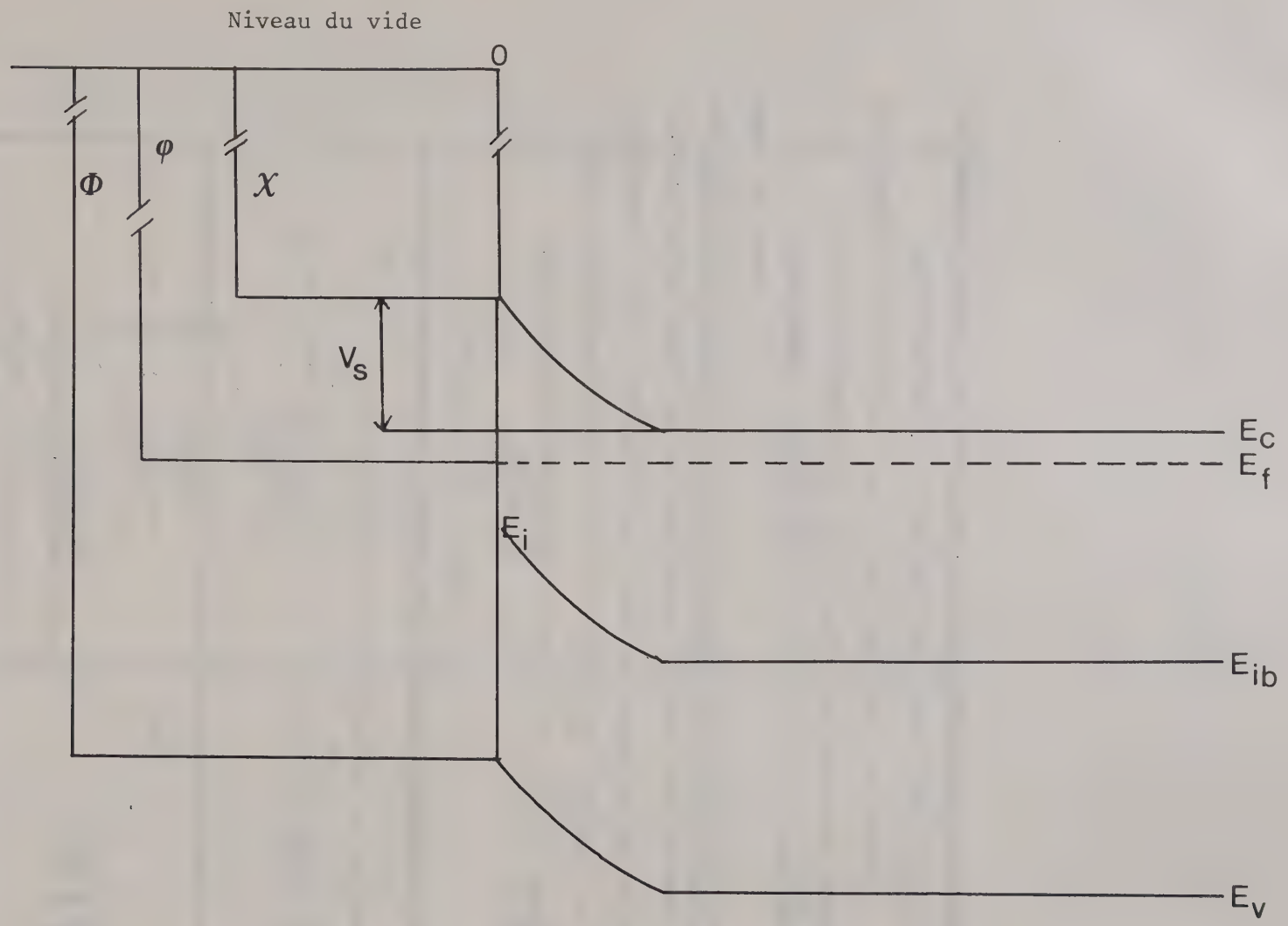
$$\frac{d^2V(z)}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\varepsilon}$$

où $\rho(z)$ = densité de charge en excès à la distance z de la surface.

$V(z)$ = potentiel en z.

Elle donne après intégration :

$$z = \pm L \int_{V_S}^{V(z)} \frac{dV}{F}$$




$\chi$ Affinité électronique

$\varphi$ Travail de sortie

$\Phi$ Energie d'ionisation

Figure I-5

Avec, (voir figure (I-5))

L = longueur de Debye

$$= \left[ \frac{\varepsilon k T}{q^2 (n_b + P_b)} \right]^{1/2}$$

k = constante de Boltzmann ; T : température

q = charge d'électron

ε = constante dielectrique

$$F = \left[ 2 \left( \frac{ch\ (u_b + v)}{chu_b} - v\ thu_b - 1 \right) \right]^{1/2}$$

$$u_b = \frac{E_F - E_{ib}}{kT} \quad ; \quad v = \frac{E_{ib} - E_i}{kT}$$

$E_{ib}$ = niveau de Fermi intrinsèque en volume

$E_i$ = niveau de Fermi intrinsèque suivant la courbure de bandes.

La longueur de Debye L est une bonne évaluation de l'ordre de grandeur de la profondeur de région de charge d'espace. L est inversement proportionnelle à la racine carrée de la densité de porteurs libres en volume. Le tableau (I.6) donne ses variations en fonction du dopage pour du GaAs.

Rendement de photoémission sur un semiconducteur.

Le rendement de photoémission mesuré correspond au nombre d'électrons émis par photons incidents.

Pour aboutir à une expression simplifiée de ce rendement, nous faisons les approximations suivantes :

| L ( Å ) | densité de porteurs par $cm^{-3}$ |
|---|---|
| 410 | $10^{16}$ |
| 130 | $10^{17}$ |
| 41 | $10^{18}$ |
| 13 | $10^{19}$ |

Tableau I-6

- l'effet du coefficient d'absorption de la lumière sur le flux de photons à la profondeur z est assimilé à un facteur d'atténuation constant, car la profondeur de pénétration de la lumière (quelques 100 Å), est très supérieure à la profondeur d'échappement des électrons qui donc aura un effet dominant.

- On suppose la profondeur d'échappement des électrons constante dans la zône d'énergie considérée, qui va de 4 à 6,7eV.

- On ne tient pas compte d'éventuelles variations de la probabilité de transition des électrons avec l'énergie des photons.

- Cette probabilité de transition est choisie identique pour tous les états, la densité d'états considérée est donc une densité "effective" notée $N^*(E)$ . $N^*(E)$ est en fait une combinaison des états de surface ($N_s$) et de volume ($N_v$) :

$$N^*(E) = \alpha N_s + \beta N_v$$

Pour dissocier ces deux contributions, et déterminer l'énergie d'ionisation $\Phi$ du semiconducteur, on utilise l'effet du dopage en type et en densité :

En effet, les figures (I.7, I.8) montrent comment s'additionnent différemment les contributions des états de surface et de volume, sous l'effet de la courbure de bande, à différents dopages pour les types n et p, dans la courbe dérivée du rendement de photoémission (réf I.7).

Le rendement de photoémission se ramène simplement, dans se schéma, à :

$$Y(h\nu) \sim \int_{Es}^{E\nu} N^*(E)\, dE$$

où $E_s$ correspond au seuil minimum (surface et volume) de photoémission. On en déduit la densité $N^*(E)$ qui comporte ici la somme pondérée des contributions des états de

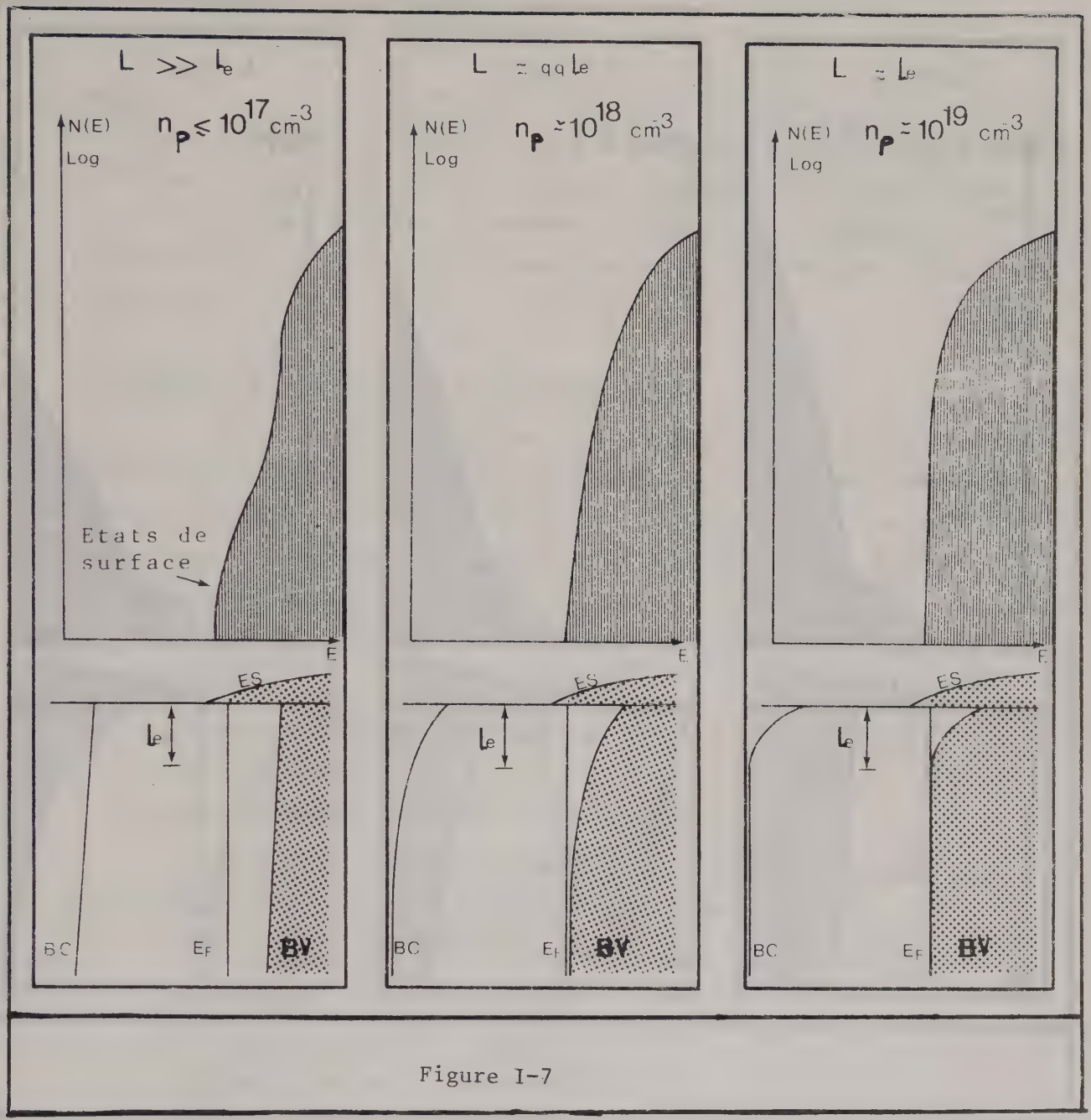

L >> Le
N(E)
Log
$n_p \leq 10^{17}$ cm$^{-3}$
Etats de surface
E
ES
Le
BC
EF
BV
L ≃ qq Le
N(E)
Log
$n_p \simeq 10^{18}$ cm$^{-3}$
E
ES
Le
BC
EF
BV
L ≃ Le
N(E)
Log
$n_p \simeq 10^{19}$ cm$^{-3}$
E
ES
Le
BC
EF
BV

Figure I-7

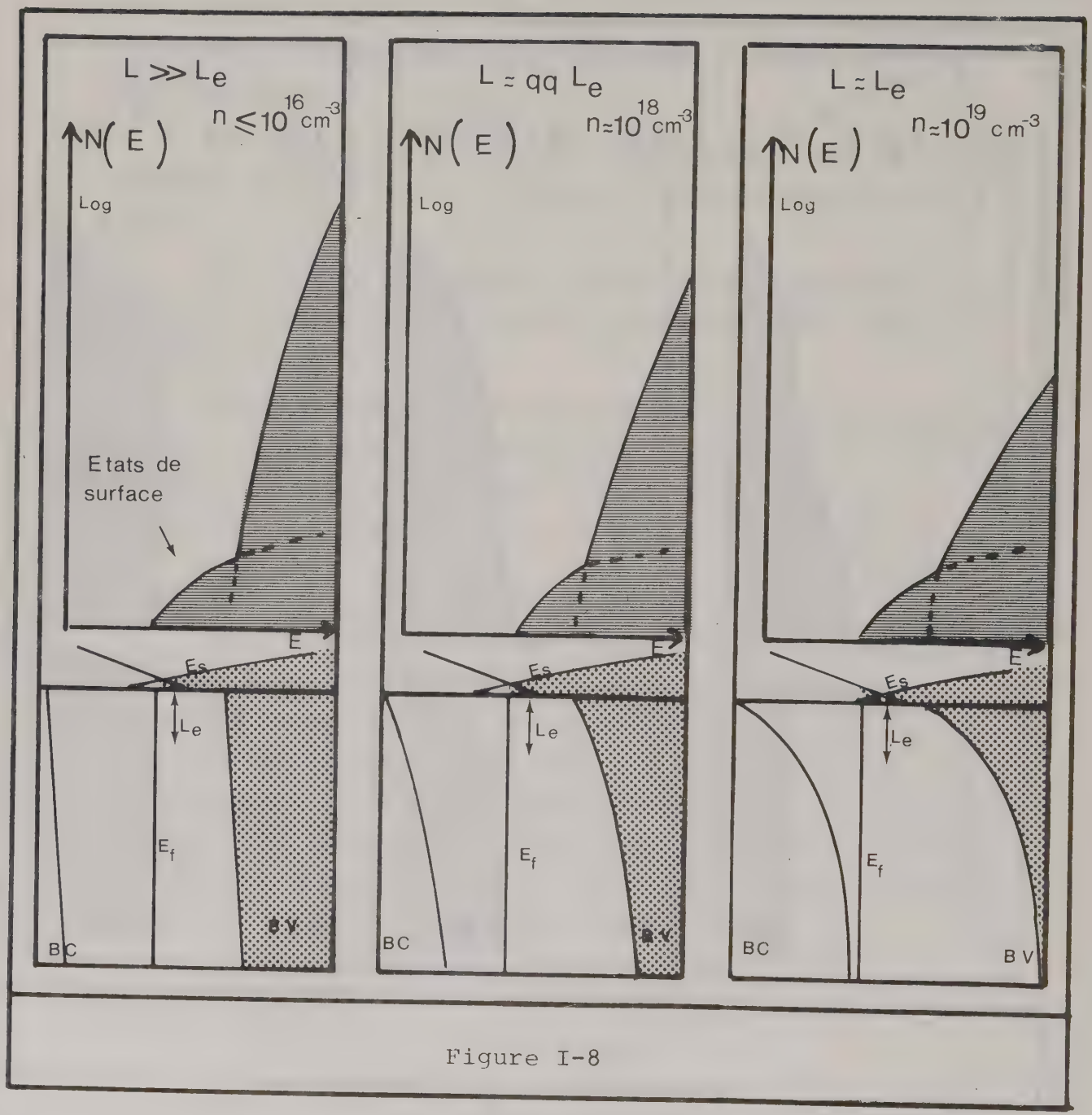

L ≫ Le
n ≤ 10^16 cm^-3
N( E )
Log
Etats de surface
E
Es
Le
Ef
BC
BV
L ≃ qq Le
n ≃ 10^18 cm^-3
N( E )
Log
E
Es
Le
Ef
BC
BV
L ≃ Le
n ≃ 10^19 cm^-3
N(E)
Log
E
Es
Le
Ef
BC
BV

Figure I-8

volume et des états de surface :

$$N^*(E) \quad \alpha \quad \frac{d\,Y(h\nu)}{d(h\nu)}$$

L'emploi d'échantillons de dopage relativement faible ($10^{16}$ $cm^{-3}$ sur type n) nous permet en particulier de sonder les états du gap et ceux du sommet de bande de valence, et d'obtenir la position du niveau de Fermi à quelques centièmes d'eV près.

## IV. PERTES D'ENERGIES D'ELECTRONS LENTS.

Pour cette technique, on envoie sur le cristal des électrons de faible énergie (120 eV), on fait une analyse énergétique des électrons émis, après collisions inélastiques dans le cristal, dans une zône proche du pic élastique (quelques dizaines d'eV).

Les structures observées traduisent des transitions dûes :

- Aux échanges bande à bande
- Aux plasmons
- Aux phonons (à haute résolution)

La faible énergie du faisceau primaire permet une plus grande sensibilité aux phénomènes de surface.

Les pics prédominants sont ceux des plasmons :

- de volume : $hwp = \sqrt{\frac{4\pi n^2 e^2}{m}}$
- de surface $hw_s = \sqrt{\frac{h^2 w_p^2}{1+\varepsilon}}$

L'interprétation des spectres est généralement complexe. Dans une première approche, telle que nous l'utiliserons dans ce travail , on peut suivre simplement, l'évolution des pics liés au substrat et l'apparition plus ou moins rapide des pics de l'adsorbat. Il est possible alors de confirmer un modèle de recouvrement et de tirer une information sur les interactions atomiques.

# CHAPITRE 2

## DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'expérience, depuis l'obtention d'une surface propre jusqu'à ses différentes caractérisations, se déroule dans une enceinte à ultra-vide . Dans ce chapitre nous décrivons :

- Le dispositif expérimental
- Les préparations in situ de l'échantillon
- Les techniques employées
- Le cycle de mesures

## I. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

### L'enceinte à ultra vide

L'enceinte de préparation et de mesure a été conçue au laboratoire (réf II.1) figure (II.1). Son volume est suffisant (120 ℓ environ) pour permettre un maniement relativement souple de l'échantillon, de sa position de clivage vers les multiples postes de caractérisation, de métallisation ou de traitement thermique.

Le système de pompage est constitué par :

- Une pompe à palettes Balzers
- Une pompe turbomoléculaire Balzers
- Deux sublimateurs à Titane munis de pièges à Azote liquide.

La localisation et la suppression de fuites gênantes sont testées à l'aide d'un spectromètre de masse. L'enceinte est mise sous étuvage pendant environ 10 h à 180°C. Ensuite, l'enceinte encore chaude, on procède au dégazage des filaments des canons Auger et DEL, ainsi qu'à celui des cellules d'évaporation, du four et de l'échantillon placé dans le four, si possible au-delà de leurs températures respectives d'utilisation en cours d'expérience. On atteint ainsi après

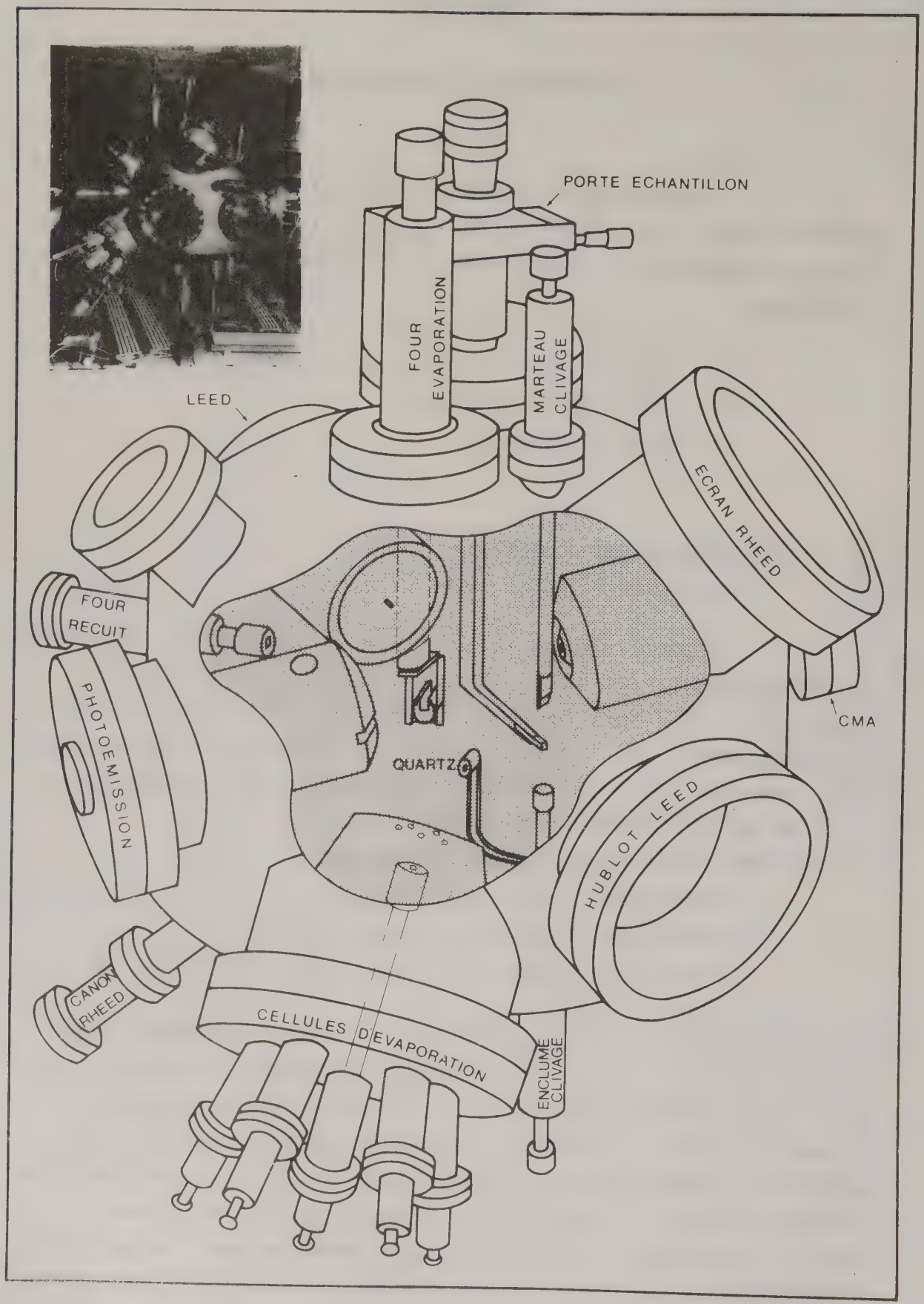

PORTE ECHANTILLON
FOUR EVAPORATION
MARTEAU CLIVAGE
LEED
ECRAN RHEED
FOUR RECUIT
PHOTOEMISSION
CMA
QUARTZ
HUBLOT LEED
CANON RHEED
CELLULES D'EVAPORATION
ENCLUME CLIVAGE

Figure (II-1)

refroidissement et après sublimation de Titane, la pression limite du système, de l'ordre de $10^{-10}$ torr. Quels que soient les traitements et les mesures auxquels on soumet l'échantillon dans la suite de l'expérience, la pression ne dépasse jamais $4\ 10^{-10}$ torr.

L'échantillon de GaAs.
Les différents dopages utilisés sont :

. type n $1,6\ 10^{16}\ cm^{-3}$ } et / ou $1,5\ 10^{18}\ cm^{-3}$

. type p $1,6\ 10^{18}\ cm^{-3}$

Avant toute expérience, afin de faciliter le clivage, on découpe des encoches dans l'échantillon. Les caractéristiques géométriques et l'orientation cristalline de ce dernier sont indiquées sur la figure (II.2) suivante

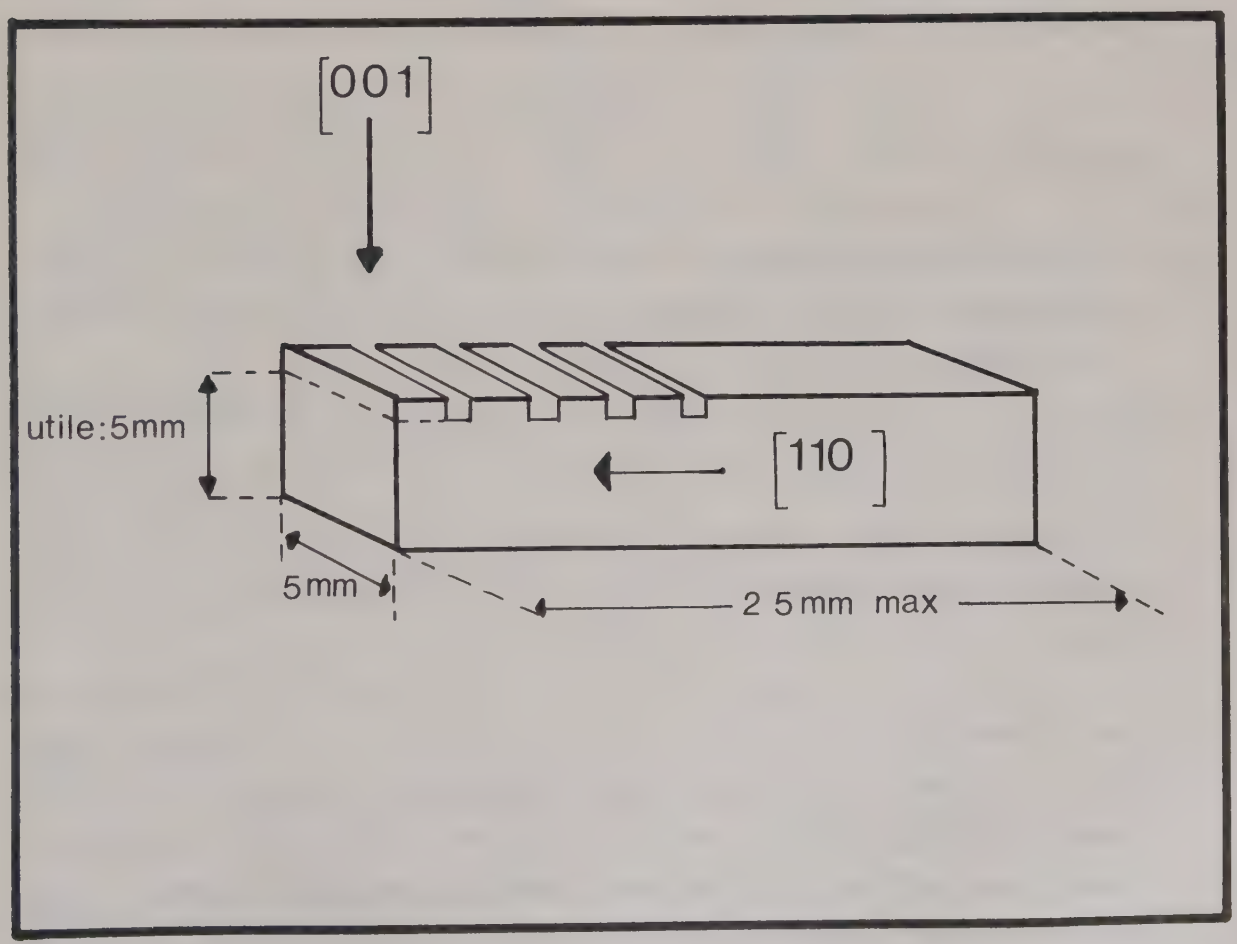



Figure (II-2)

L'échantillon est fixé sur un porte-échantillon dont l'axe vertical coïncide avec celui de l'enceinte. Plusieurs mouvements lui sont permis :

- Rotation de 360° dans un plan horizontal à 70mm de l'axe
- Déplacement selon x, y, z

## II. PREPARATION IN SITU DES ECHANTILLONS

### Clivage

Une surface propre est obtenue en clivant l'échantillon : On place l'échantillon sur une enclume en cuivre, on règle ensuite sa position afin qu'un couteau en carbure de tungstène pénètre dans la première encoche. Un léger choc suffit alors pour obtenir une surface clivée propre, généralement semblable à un miroir, à quelques lignes de changement de plan près, sur GaAs.

### Traitement thermique.

Pour recuire l'échantillon, ou pour les dépôts sur un substrat chaud, deux fours sont à notre disposition :

- l'un est situé face à l'ensemble des cellules d'évaporation et mobile verticalement. Il chauffe l'échantillon sur toute sa longueur et peut être utilisé pendant les métallisations.
- l'autre est situé entre la bride de photoémission et celle de D.E.L., et mobile horizontalement. Il permet de chauffer l'extremité de l'échantillon. Afin d'étalonner les fours, on a placé à l'intérieur d'un échantillon, un thermocouple permettant de mesurer sa température en fonction :
- de la température du four, mesurée elle aussi par un thermocouple (placé dans le four loin de l'échantillon)
- de la puissance appliquée aux filaments du four.

Les résultats obtenus sont d'une bonne reproductibilité, mais leur précision absolue n'excède pas 50°C. Les températures limites des deux fours sont :

- 800°C (four à évaporation)
- 1200°C (four à recuit)

métallisation

Une cellule d'évaporation est composée : d'un creuset entouré de filaments chauffants. L'ensemble est placé dans un four en tantale à trois parois reflectrices. Pour les métaux que nous avons utilisés un creuset en graphite a suffit.Pour des métaux tels que l'aluminium, il est indispensable d'avoir un creuset en nitrure de bore.
Les cellules d'évaporation, de type Knudsen, sont au nombre de cinq. Elles sont montées sur une bride d'un diamètre de 200 mm. Un cache situé dans l'enceinte permet, d'une part de choisir le jet moléculaire, d'autre part de commander le début ou l'arrêt du dépôt en une fraction de seconde.

Toutes les cellules sont autonomes et se trouvent isolées dans un piège refroidi généralement à l'eau (Cu, Au, Ag....) et parfois si nécessaire à l'Azote liquide (Al).

Etalonnage des cellules d'évaporation: Etalonner une cellule consiste à calibrer la vitesse de dépôt. Pour cela, on amène un oscillateur à quartz (Sloan) à la place de l'échantillon dans sa position de métallisation. Les variations de la fréquence d'oscillation du quartz, avec la quantité de métal déposée, permettent de mesurer pour un courant donné, la vitesse de dépôt . On ajuste généralement trois vitesses : $10^{-3}$mc $s^{-1}$, $10^{-2}$mc $s^{-1}$, $10^{-1}$mc $s^{-1}$. 1 mc (mono-couche) correspondant à un nombre d'atomes déposés égal au nombre d'atomes en surface du substrat.
soit pour le GaAs : 8,84 $10^{14}$ $cm^{-2}$

III. MESURES

- Un diffractomètre à électrons lents Riber , permet d'envoyer un faisceau d'électrons d'énergie variant entre 30 et 200eV. Le diagramme de diffraction est obtenu sur un écran fluorescent placé devant l'échantillon. Il est d'autre

part possible, de photographier ce diagramme, avec un appareil Polaroïd (temps de pause variable avec l'intensité des taches)

- Un analyseur énergétique d'électrons, à miroirs cylindriques (Varian), est utilisé pour mesurer les spectres Auger ou ceux des pertes d'énergies d'électrons lents (P.E.E.L).

L'échantillon est placé de façon à obtenir une incidence normale du faisceau d'électrons. L'énergie primaire utilisée est de 2keV à 4 keV pour l'Auger, et 120eV pour les P.E.E.L. La reproductibilité de la position de l'échantillon est obtenue par réglage sur l'intensité maximum du pic élastique.

Les spectres Auger tracés sont les dérivées premières $\frac{dN}{dE}$

où . N(E) est le nombre d'électrons émis, à l'énergie E

. E l'énergie de l'électrons émis lors du processus Auger.

Lors du dépouillement des enregistrements, on mesure la hauteur totale de chaque pic, en se réfèrant à la sensibilité utilisée dans la chaîne de détection.

Les P.E.E.L. se traduisent sur la distribution énergétique N(E) par de très faibles variations. Afin de visualiser ces spectres , il est nécessaire de tracer la dérivée seconde $\frac{d^2N(E)}{dE^2}$ , et d'utiliser une sensibilité de l'ordre de $50/uVs^{-1}$

Le dispositif de mesure de rendement de photoémission, mis au point antérieurement au laboratoire (réf II.2) est schématisé sur la figure (II.3). Il est destiné à mesurer le nombre de photons monochromatiques reçus ($N_{ph}$) et le nombre d'électrons émis par l'échantillon ($N_e$), en fonction de l'énergie hν des photons, le rendement de photoémission y(hν) étant :

$$Y(h\nu) = \frac{N_e(h\nu)}{N_{ph}(h\nu)}$$

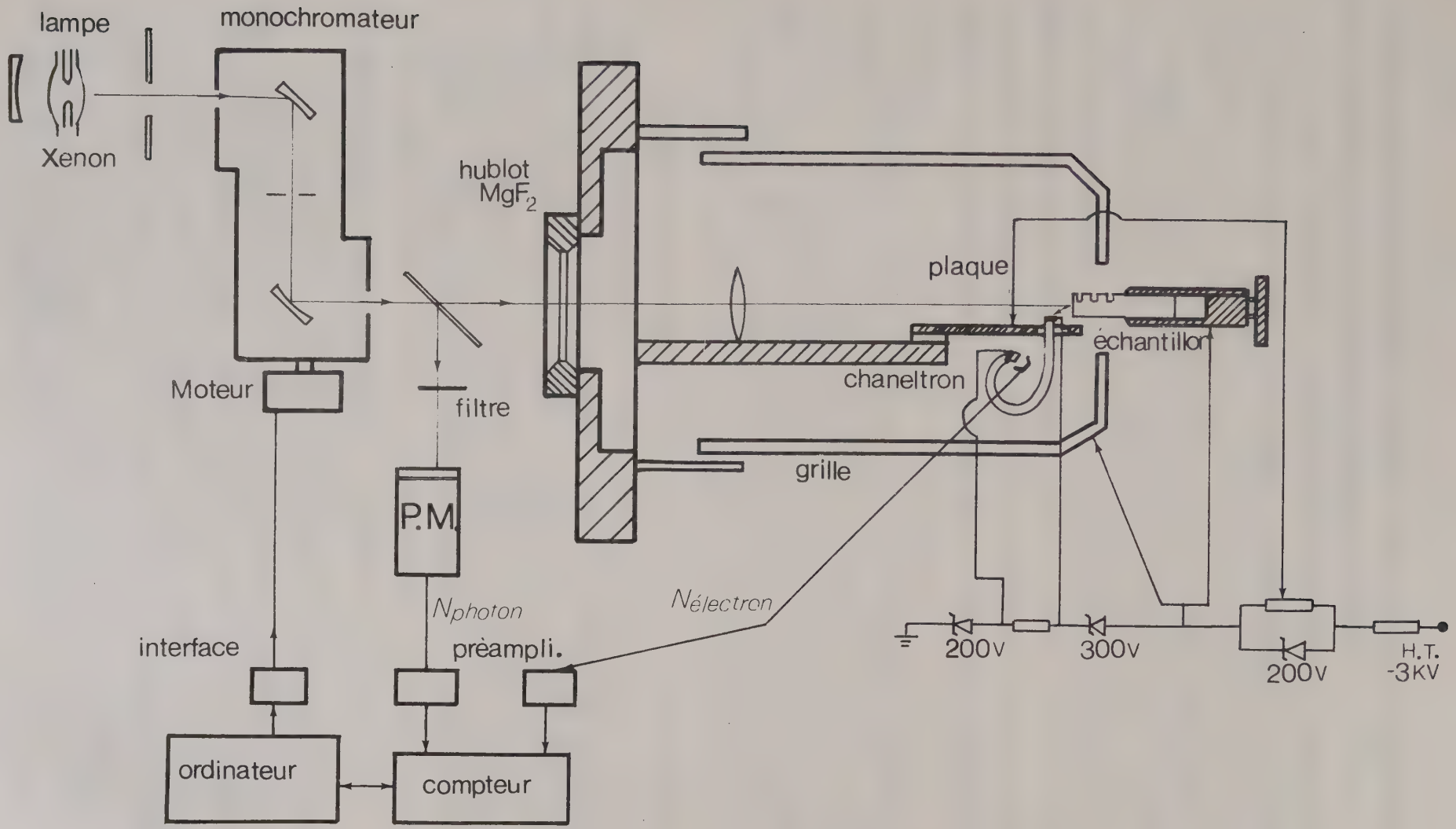

lampe
monochromateur
Xenon
hublot
$MgF_2$
plaque
échantillon
chaneltron
Moteur
filtre
grille
P.M.
$N_{photon}$
$N_{électron}$
interface
préampli.
200v
300v
200v
H.T.
-3KV
ordinateur
compteur

Figure II-5

La source utilisée est une lampe à Xénon (haute pression, 1kW, Oriel). Les photons passent dans un double monochromateur (Jobin-Yvon) à réseaux holographiques concaves, dont la résolution énergétique est prise de l'ordre de 20 meV. L'énergie des photons varie entre 3,8eV et 6,6eV. Le nombre de photons incidents décroit uniformément de $10^{10} s^{-1}$ à $10^{3} s^{-1}$ environ d'un bout à l'autre de cette gamme d'énergie.

Une lame en quartz sépare ensuite le faisceau dont la majeure partie est focalisée sur la surface de l'échantillon, tandis que l'autre est envoyée, par l'intermédiaire d'un atténuateur calibré, si nécessaire, sur le photomultiplicateur dont la mesure est transmise à un compteur. Le nombre de coups mesuré par le compteur est alors communiqué à l'ordinateur (HP), qui en déduit le nombre de photons incidents $N_{ph}$ pour chaque longueur d'onde, à partir d'une courbe d'étalonnage préalablement déterminée et mise en mémoire. Les électrons photoémis par l'échantillon sont focalisés, grâce à une optique électronique, sur l'entrée d'un chaneltron (multiplicateur tubulaire d'électrons). Les impulsions en sortie sont envoyées sur un deuxième compteur et le nombre obtenu est pris comme nombre d'électrons $N_e$ et transmis à l'ordinateur. Celui-ci commande une réitération de la mesure pour comparaison, afin d'écarter tout comptage anormal provenant de parasites, puis, après un nombre de mesures convenable, calcule une valeur moyenne du rendement à l'énergie de photons considérée. Cette donnée est alors transmise à un traceur. Après chaque mesure, l'ordinateur commande la mise en route d'un moteur pas à pas qui modifie, généralement par pas de 0,02 eV, l'énergie des photons incidents. Le spectre de rendement est ensuite enregistré sur cassette. La durée de chaque mesure varie de plus d'une minute, pour des photons de faible énergie, au seuil, où le rendement est très faible, et quelques secondes pour des photons de plus haute énergie où le rendement est élevé.

Le rendement de photoémission est une mesure intégrée, contrairement aux autres techniques de photoémission où une

analyse énergétique des électrons est faite. L'intérêt d'éviter l'analyse énergétique est double :

i) Il permet de conserver la résolution énergétique du monochromateur, soit ici 20meV, comparé aux 100 à 200mV de l'analyse.

ii) Il permet l'utilisation d'une optique électronique qui limite le nombre d'électrons parasites et donc de tirer le meilleur parti de la sensibilité du détecteur. Ainsi, des rendements aussi bon que $10^{-10}$ $e^-$/photon peuvent être détectés dans la région du seuil.

Cependant le caractère intégré de la mesure, limite son efficacité à une gamme d'énergie de l'ordre de 2eV à partir du seuil.

Il s'agit donc d'une technique particulièrement adaptée à l'étude des faibles densités d'états au seuil, états de surface dans la bande interdite d'un semiconducteur en particulier, et qui permet une détermination précise du travail de sortie et de l'affinité électronique des semiconducteurs.

Cycle experimental

Il est schématisé sur la figure (II.4)

La durée de mesure d'un spectre de photoémission est d'environ 20'

La durée de mesure d'un spectre Auger est inférieure à 10'

La durée de mesure d'un spectre DEL est d'environ 5'

La durée d'une évaporation varie de 5s à 10' suivant la vitesse et le recouvrement.

## V. EXPLOITATION DES DONNEES

Au terme de chaque expérience de photoémission, nous calculons, à l'aide de l'ordinateur, la dérivée par rapport à l'énergie des photons, par la méthode des moindres carrés, du rendement de photoémission. La courbe ainsi obtenue est lissée par une méthode polynomiale puis stockée sur une cassette. La détermination du travail de sortie $\varphi$, et de l'énergie d'ionisation $\Phi$, à partir de ces courbes, est donnée dans le chapitre IV.

mise en place de l'échantillon

↓

pompage

↓

verification de l'absence de fuîtes

↓

étuvage ~ 10 h

↓

degazage des filaments et de l'échantillon

↓

P ~ 4 $10^{-10}$ torr

↓

pièges à Azote remplis → sublimation de Titane

↓

P ~ $10^{-10}$ torr

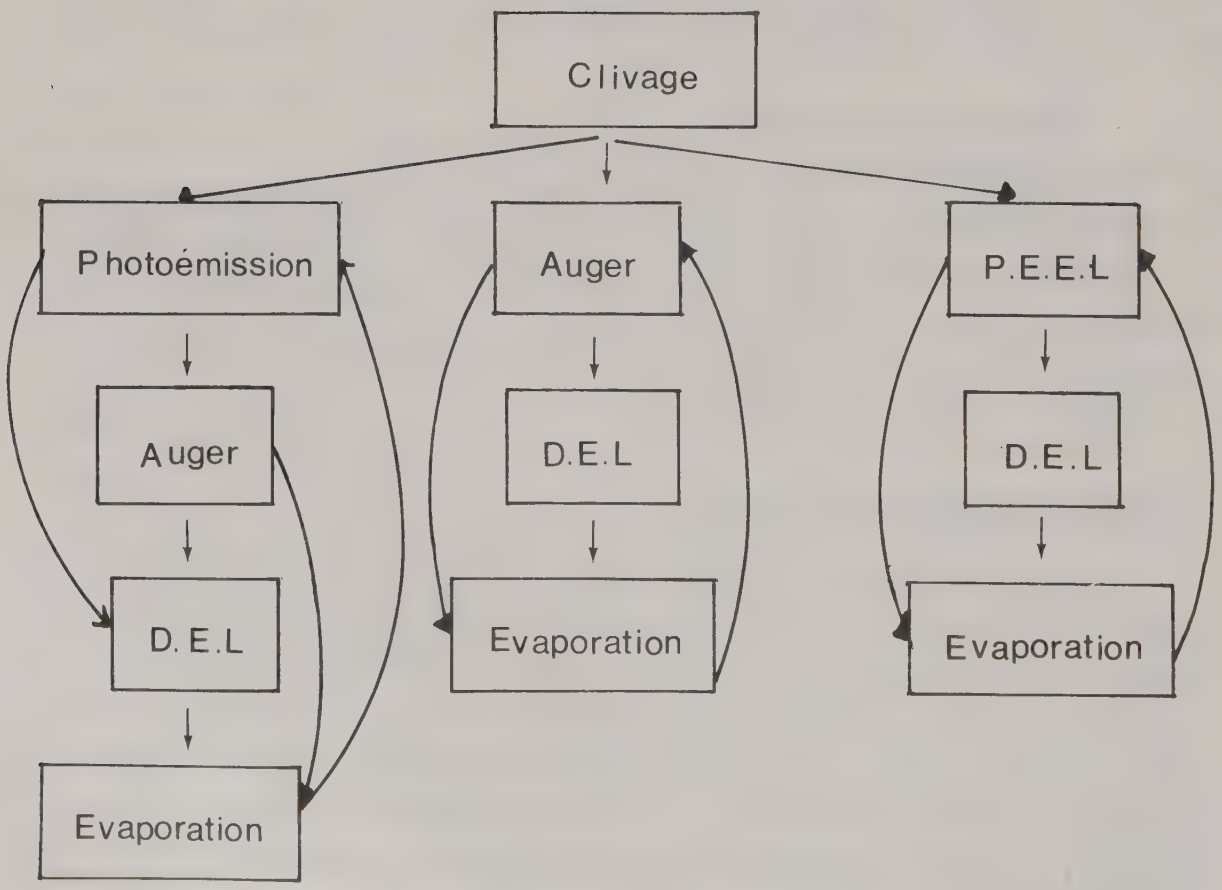



Figure (II-4)

Le dépouillement des spectres Auger permet de comparer les évolutions des pics à celles de modèles théoriques, ou, le cas échéant, de construire un modèle simple approprié.

L'interprétation des données de D.E.L. donne parfois lieu à différentes mesures sur les photos des diagrammes, entre autres, celle des distances inter-taches, pour des énergies incidentes différentes et pour des recouvrements différents.

# CHAPITRE 3

## PRESENTATION DU SUBSTRAT ET DES ADSORBATS

### I. L'ARSENIURE DE GALLIUM (GaAs)

. Description de l'arsenic et du gallium

As — Structure électronique $3d^{10}4S^{2}4p^{3}$
électronégativité 2,18
rayon covalent 1,21 Å

Cet élément n'a pas tendance à former des liaisons multiples mettant en cause des liaisons p,$\pi$ .

Les métaux réagissent généralement facilement avec As. Il existe un eutectique Au-As à 665°C correspondant à 46% As (ceci à 1 atm).

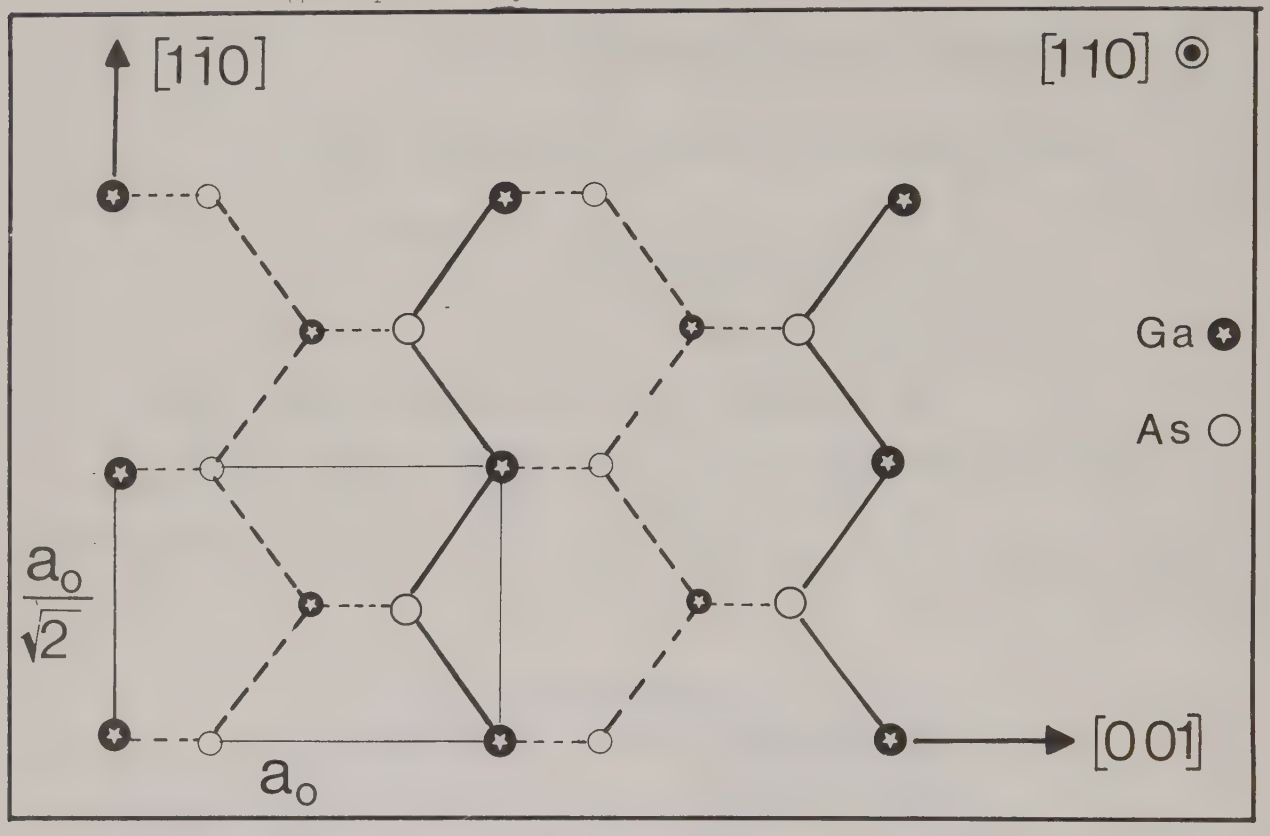
Ga — Structure électronique : $3d^{10}4S^{2}4p$
électronégativité 1,82
rayon covalent 1,20 Å

C'est le métal le plus agressif vis à vis des autres métaux. A haute température, il dissout la plupart des métaux. Il existe un composé Au-$Ga_2$ qui fond vers 492°C et possède une structure cubique de type fluorine.

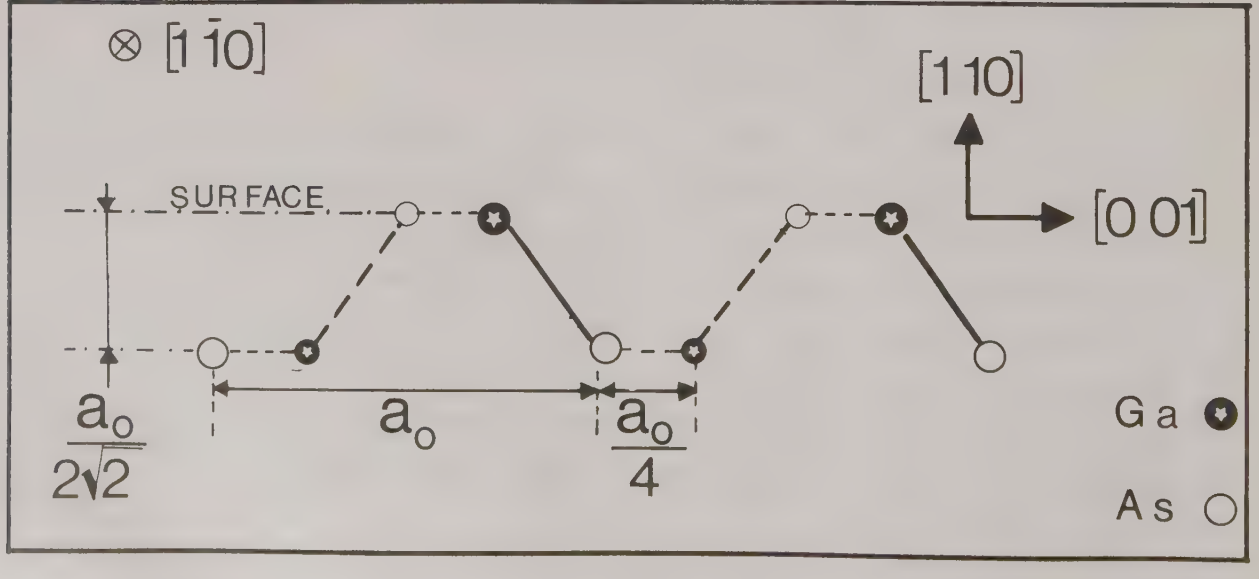
. Arséniure de Gallium

Le GaAs cristallise dans le système cubique, sa structure est celle de la blende : deux sous-réseaux cubiques faces centrées sont associés, décalés l'un par rapport à l'autre d'1/4 de la diagonale. Chacun de ces sous-réseaux est constitué d'atomes de même nature, arsenic ou gallium. Si un atome Ga est en position (0,0,0), on aura un As en (1/4, 1/4, 1/4). On étudie la face (110), elle a l'avantage d'être clivable facilement, donc d'une préparation simplifiée.

Figure III-1 : Face (110) de GaAs extrapolée du volume. Les traits représentent les liaisons situées dans le plan de la figure . Les traits pointillés épais représentent les liaisons situées dans un plan parallèle au plan de la figure et les traits pointillés fins les autres liaisons. Les atomes situés dans le plan de la figure sont formalisés par les gros motifs, ceux qui n'appartiennent pas au plan de la figure par des petits motifs.

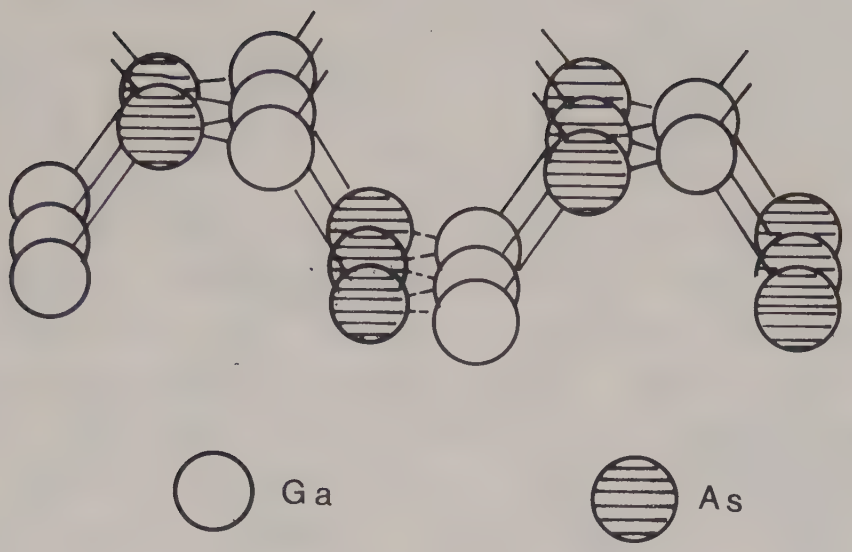



a- vue de dessus.

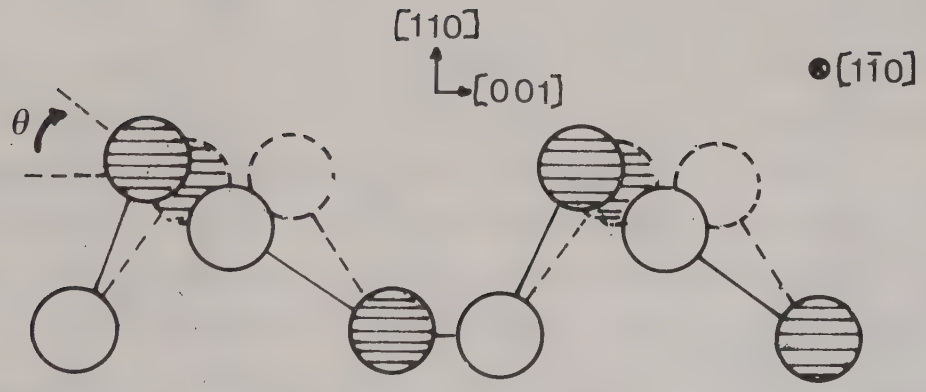



b- coupe suivant le plan (1$\bar{1}$0).

Vue en coupe suivant le plan [1$\bar{1}$0]




Surface non-reconstruite




Surface reconstruite

Figure III.2

Cette face comporte un même nombre d'atomes d'arsenic que de gallium (figure III.1), disposés de manière à former des rangées alternées d'As et de Ga. Après clivage, chaque atome de cette face possède une liaison non satisfaite.
La maille élémentaire est celle extrapolée du volume, elle est donc rectangulaire ($a_o$, $a_o/\sqrt{2}$ avec $a_o$ = 5,654 Å), et contient 2 atomes.
Les caractéristiques de ce semi-conducteur sont : Un gap direct de 1,43eV. (à température ambiante). L'étude en D.E.L. de la surface propre de GaAs (110), montre une structure (1x1) mais, l'analyse de l'intensité des taches indique une relaxation de la maille en surface. Plusieurs modèles ont été proposés (réf III.1., 2, 3). L'un deux (réf III.4), récemment, montre une rotation de 27°4 de la liaison en surface entre Ga et As. Cette rotation s'accompagne d'une réduction de 0,05 Å de la longueur (de 2,45 Å) de la liaison normale figure (III.2).

Ces modifications s'effectueraient de manière à faire sortir l'atome d'As et rentrer celui de Ga, par rapport au plan cristallin non reconstruit.

Des calculs théoriques ont été menés sur les états électroniques de surface induits par cette relaxation (réf III. 5 à 9 ), ils ont donné les résultats généraux suivants :
il se produit un déplacement des états vides associés au Ga qui, primitivement dans la bande interdite, se retrouvent après relaxation dans la bande de conduction.
Les états associés aux atomes As de surface situés au-dessous du sommet de la bande de valence (à 1eV), descendent avec la relaxation dans la bande de valence. De plus, la relaxation introduit de nouveaux états, principalement à 4eV au dessous du sommet de bande de valence.
L'association relaxation-états électroniques est illustrée sur la figure (III.3).
Les surfaces propres de GaAs (110) peuvent être séparées en deux catégories, d'après les résultats de photoémission ((UPS), rendement..) (réf III.10). En effet, la figure (III.4)

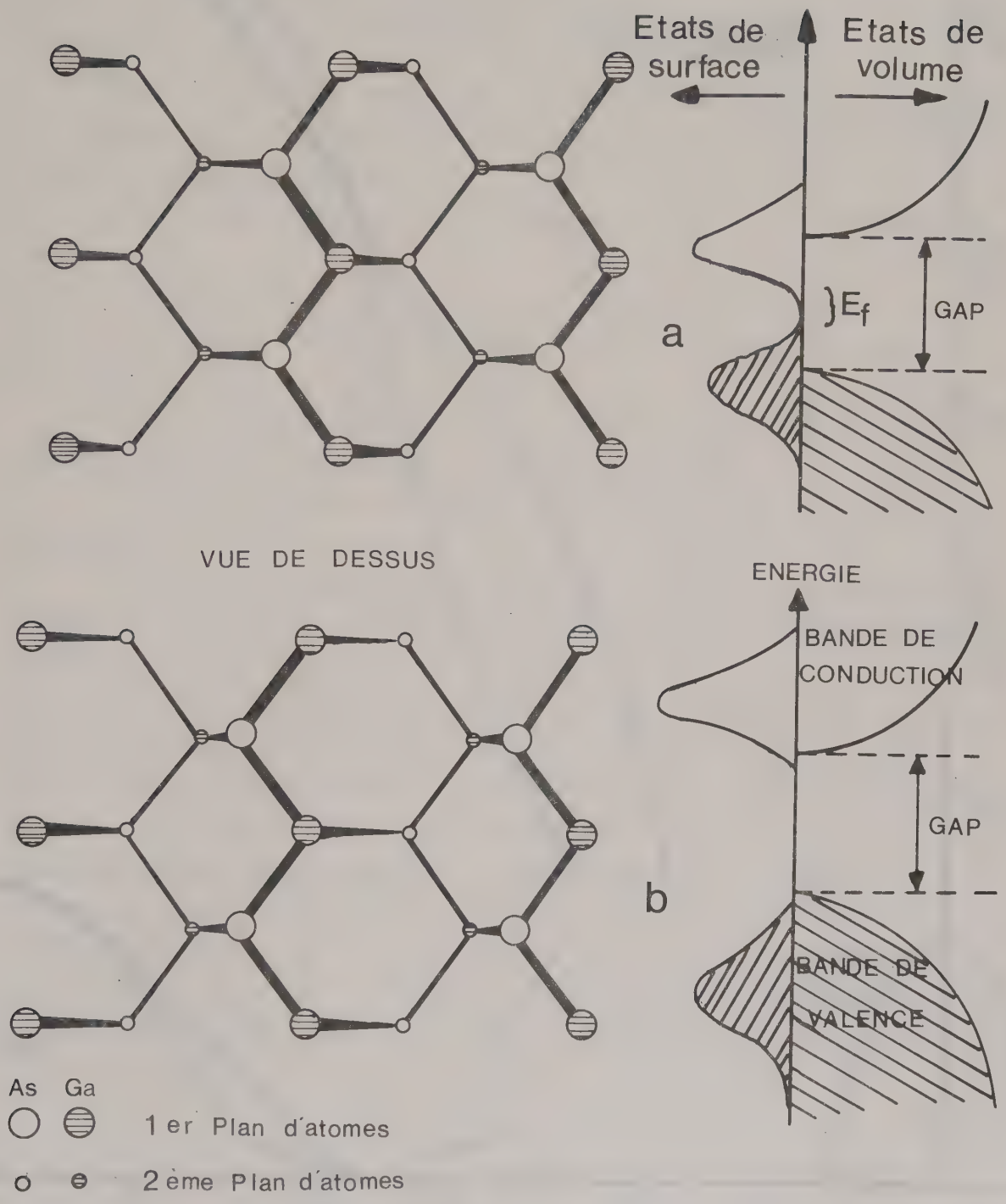

Etats de surface
Etats de volume
}Ef
GAP
a
VUE DE DESSUS
ENERGIE
BANDE DE CONDUCTION
GAP
b
BANDE DE VALENCE
As Ga
1 er Plan d'atomes
2 ème Plan d'atomes

Figure III.3

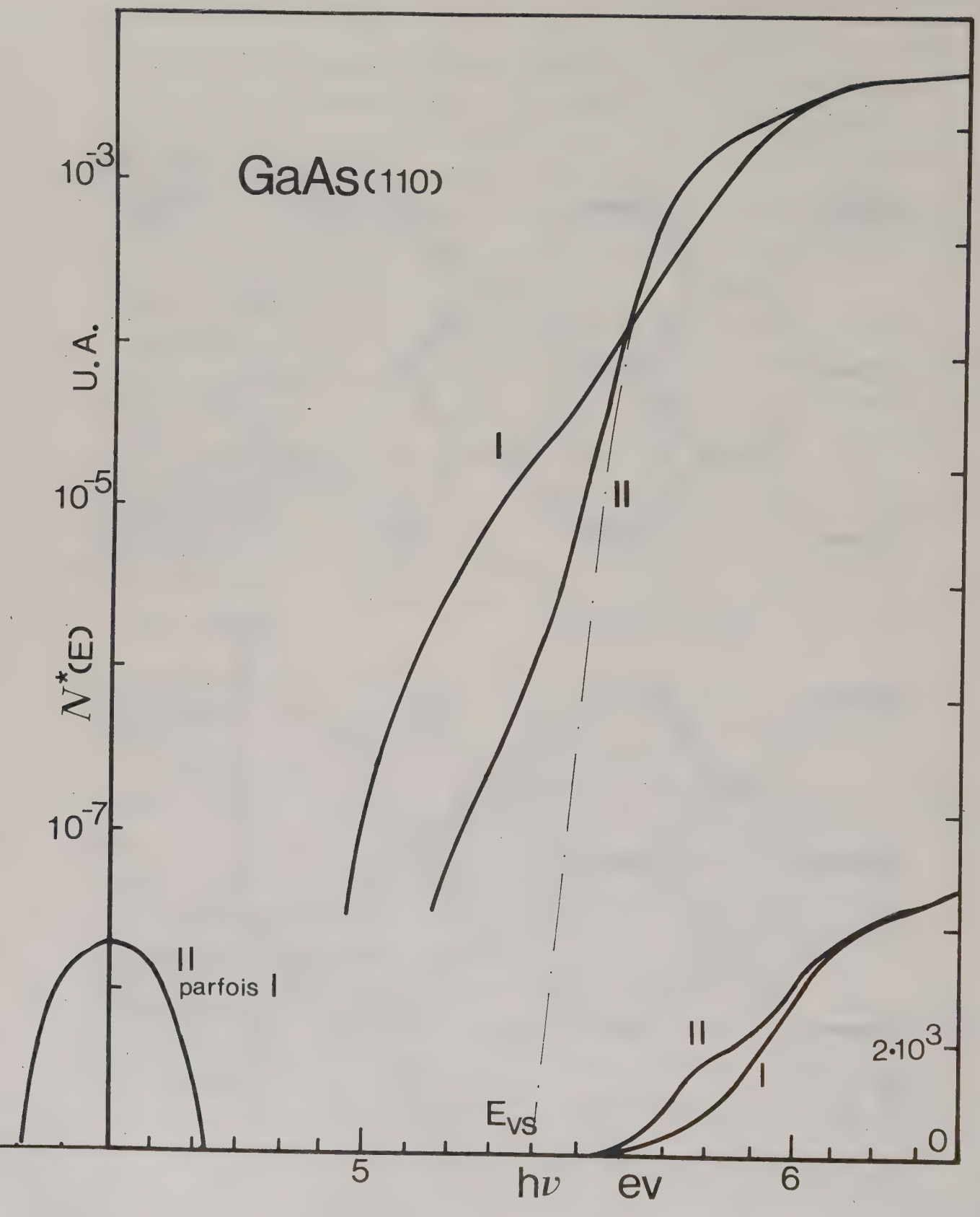

GaAs(110)
$10^{-3}$
U.A.
$10^{-5}$
$N^*(E)$
$10^{-7}$
I
II
II
parfois I
II
I
$2 \cdot 10^3$
0
$E_{VS}$
5
$h\nu$
ev
6

Figure III-4

montre qu'il y a courbure (ou non) des bandes sur type n en surface propre, associée à la présence (ou non) de défauts de clivage. Les deux types de spectres obtenus sont alors :
cas 1 : Ce spectre correspond à un mauvais clivage. Il est caractérisé par :

- une croissance douce de la densité d'états au voisinage du sommet de la bande de valence, avec un étalement d'états dans la bande interdite.

— Une contribution incertaine des états de la bande de conduction

— Une barrière de surface est souvent observée

Cas II : Ce spectre correspond à un bon clivage. Il est caractérisé par :

— Une augmentation plus rapide de la densité d'états au voisinage du sommet de la bande de valence.

— Un épaulement au voisinage du sommet de la bande de valence.

— Une contribution marquée à proximité de la bande de conduction dans les échantillons de type n, qui ne présente pas de courbure de bande mesurable.

Ces deux cas peuvent être observés indépendamment du dopage mais la fréquence d'obtention de l'un ou l'autre semble être liée à la direction de clivage choisie : les spectres obtenus sur des surfaces clivées selon la direction $\{\bar{1},1,0\}$, sont majoritairement de cas I. Par contre, les spectres associés aux directions de clivage $\{0,0,1\}$ et $\{111\}$ sont généralement du cas II . Ce phénomène s'explique par la plus grande proximité d'une face clivable (de la famille (110)), lorsque l'on clive dans la direction $\{\bar{1},1,0\}$.

| | Cu | Ag | Au |
|---|---|---|---|
| CONFIGURATION ELECTRONIQUE | $3d^{10}\ 4s^{1}$ | $4d^{10}\ 5s^{1}$ | $5d^{10}6s^{1}$ |
| DIAMETRE ATOMIQUE (Å) | 2,551 | 2,883 | 2,878 |
| DISTANCE INTERATOMIQUE (Å) | 2,5560 | 2,8894 | 2,8841 |
| ELECTRONEGATIVITE | 1,90 | 1,93 | 2,54 |
| POSITION DES BANDES d $/\varepsilon_f$ (eV) | 1,6 $\pm$ 0,4 | 3,3 $\pm$ 0,3 | 2,5 $\pm$ 0,5 |
| PARAMETRE CRISTALLIN | 3,6 | 4,0862 | 4,07825 |

Tableau III.1

## II. LES ADSORBATS

Les résultats sur le système Ag/GaAs (110), étudié précedemment (réf III.11), nous ont servi de point de comparaison pour les systèmes Cu/GaAs et Au/GaAs discutés ici. Nous présentons donc l'argent avec le cuivre et l'or (tableau III .1).

Ces trois métaux cristallisent dans le système cubique avec une structure faces centrées. Leur structure électronique est voisine.

# CHAPITRE 4

## L'INTERFACE Cu/GaAs>(110) PREPAREE A TEMPERATURE AMBIANTE

## A. EXPOSE DES RESULTATS

### I. D.E.L.

Le diagramme (1x1) de la surface propre s'atténue lentement à partir d'1 mc (environ): Les taches s'élargissent, perdent en intensité et en contraste.
Jusqu'à 20 mc elles sont toujours discernables. Pour des recouvrements supérieurs elles disparaissent dans le fond continu.

### II. SPECTROMETRIE AUGER

Les pics Auger choisis pour suivre les évolutions du substrat et de l'adsorbat sont :

. Pour une énergie primaire de 2keV

As 31 eV où les niveaux impliqués sont : $3d(E_1) \rightarrow 4p(E_2) \rightarrow 4p(E_3)$
Ga 50 eV où les niveaux impliqués sont : 3p " →3d " →3d "
Cu 58 eV où les niveaux impliqués sont : 3p " →3d " →3d "

. Pour une énergie primaire de 3keV

As 1228 eV où les niveaux impliqués sont : $2p(E_1) \rightarrow 3d(E_2) \rightarrow 3d(E_3)$
Ga 1082 eV où les niveaux impliqués sont : 2p " →3d " →3d "
Cu 920 eV où les niveaux impliqués sont : 2p " →3d " →3d "

Les critères de choix de ces pics sont principalement :

- une visualisation nette dans le spectre de l'élément
- Une position énergétique bien séparée de celle des autres pics.

Un choix parmi les spectres obtenus à divers recouvrements est donné sur la figure (IV.1) pour les pics à basse énergie,

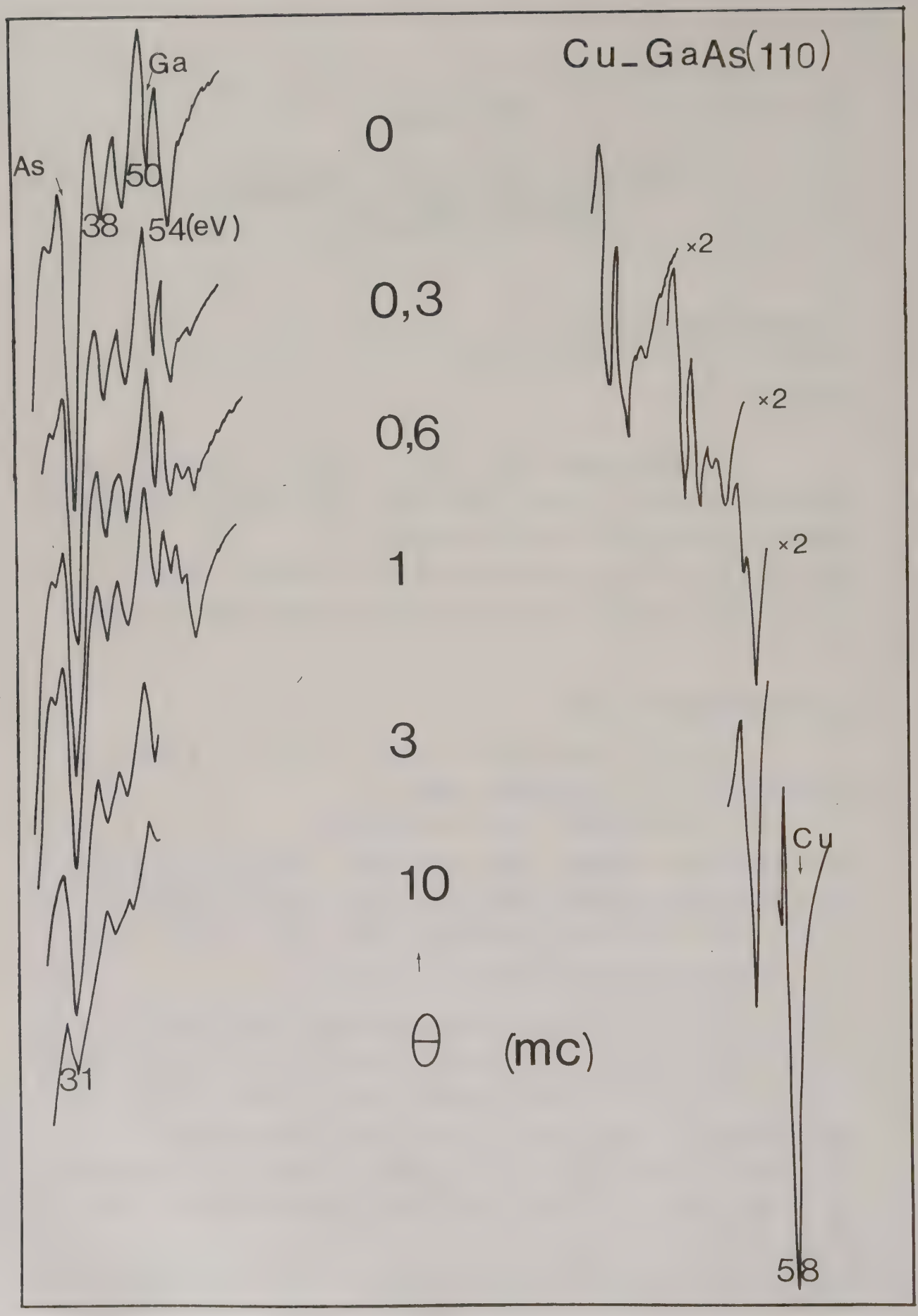



Figure IV.1

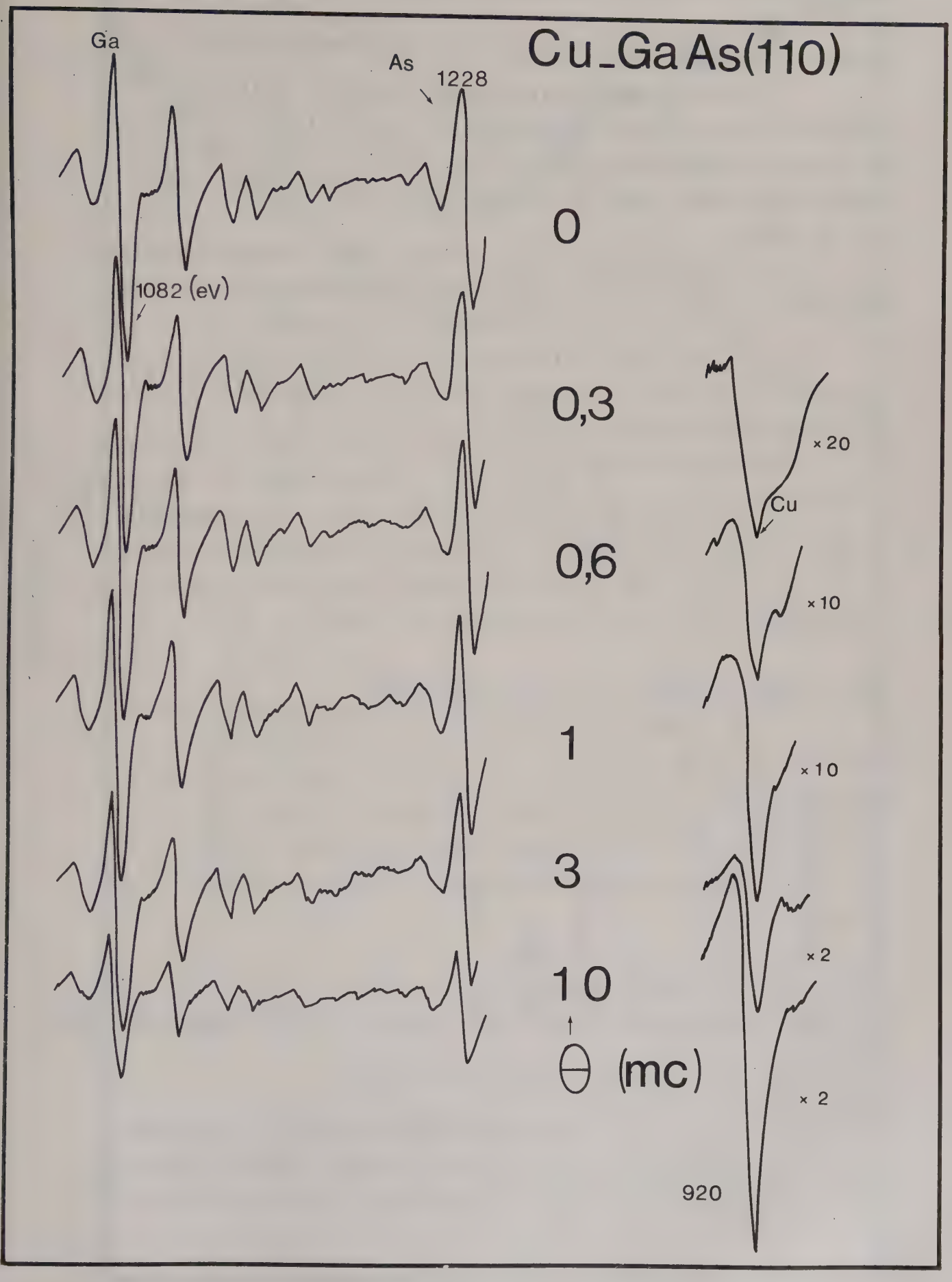



Figure IV.2

et sur la figure (IV.2) pour les pics à haute énergie.

L'évolution des pics Auger de basse énergie, du substrat et du cuivre, est présentée sur la figure (IV.3). En guise de référence, y figurent, en pointillés, les évolutions attendues pour un recouvrement uniforme du cuivre sur le GaAs.

Les courbes en traits pleins sont tracées uniquement pour mieux souligner les variations expérimentales des pics.

Par rapport à la référence, on remarque :

- Une croissance initiale très retardée des pics associés au cuivre, de même, à forts recouvrements, ces pics ne saturent qu'à partir de 50 mc.
- Une décroissance globalement plus lente des pics associés au substrat, encore plus lente au début pour Ga. Ce retard n'est plus sensible au-delà de 1,5 mc, les deux composants ayant ensuite une évolution similaire : Décroissance lente des pics du substrat, caractérisée par un signal toujours perceptible après des dépôts dépassant 50mc.

## III. PERTES D'ENERGIE D'ELECTRONS LENTS

La figure (IV.4) montre la dérivée seconde des spectres de perte d'énergie d'électrons lents, de la surface propre de GaAs (110) recouverte d'une couche de cuivre d'épaisseur croissante. Le spectre associé à la surface propre est maintenant bien connu (réf IV.1) :

3,6 eV, 5,9 eV : transition bande de valence → bande de conduction

10,4 eV : plasmon de surface

16,3 eV : plasmonde volume

19,9 eV : transition Ga 3d→états vides en surface associés à Ga.

21,3 eV, 23,4 eV : Ga 3d → bande de conduction

Jusqu'à un recouvrement de 6mc de Cu, la plupart des pics du substrat sont encore visibles. A partir de 6 mc, un pic supplémentaire apparait vers 4eV, sur le pic à 3,6eV.

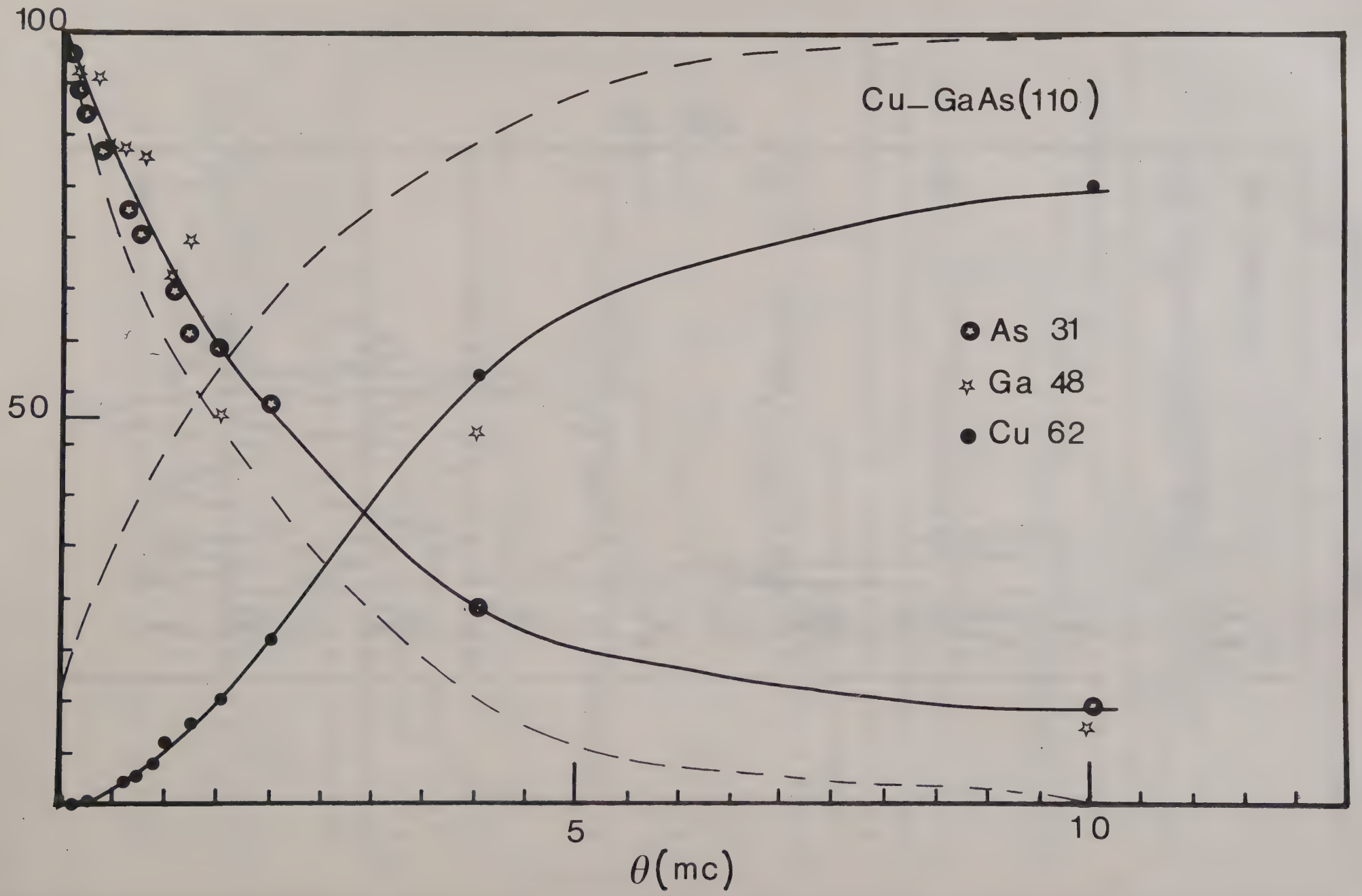



Figure IV.3

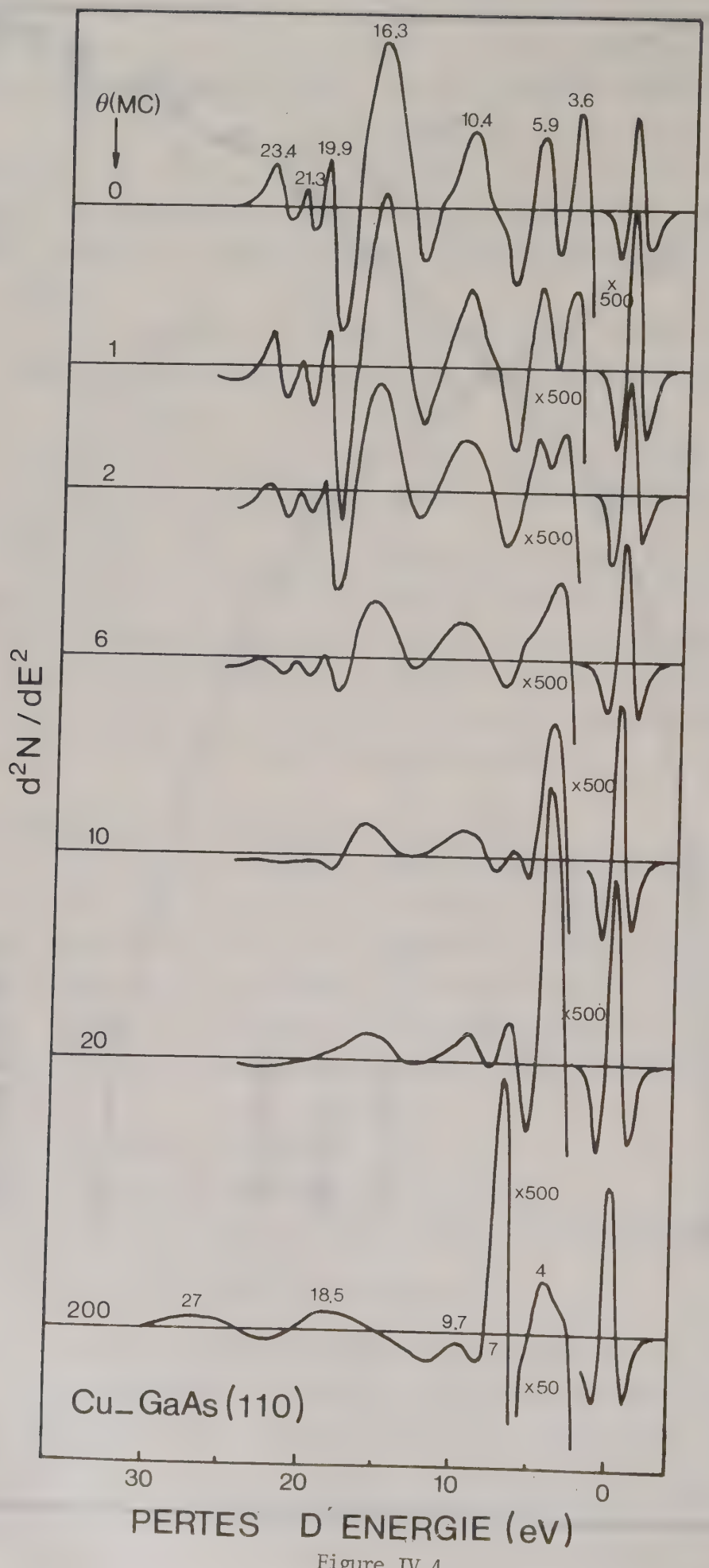

θ(MC)
0
1
2
6
10
20
200
16.3
23.4
19.9
21.3
10.4
5.9
3.6
x500
27
18.5
9.7
7
4
x50
Cu_GaAs (110)
d²N / dE²
30
20
10
0
PERTES D'ENERGIE (eV)

Figure IV.4

Pour Θ= 10mc, une nouvelle perte se distingue vers 7 eV, tandis que le pic à 4 eV devient prédominant.
Ces deux pics (4eV, 7eV) continuent de s'accroître à 20 mc, alors que les pics du substrat disparaissent. Seul, pour un recouvrement de 200 mc, le spectre du cuivre reste observable.

Dans la littérature, les positions des pics de perte du cuivre sont bien établies, ce qui n'est pas toujours le cas de leur interprétation (réf IV.2,3,4)

4 eV ; transition interbande
7 eV ; plasmon de surface
18,5 eV ; plasmon de volume
27 eV ; superposition de plasmon de volume et de surface, et de transitions interbandes.

## IV. SPECTROSCOPIE DE RENDEMENT DE PHOTOEMISSION

Les courbes des figures (IV.5,6) représentent pour des échantillons de type n et p, un choix typique de densités effectives d'états occupés, pour des recouvrements croissants de cuivre.

Pour chaque dopage, nous avons effectué au moins 3 expériences de spectroscopie afin de contrôler la reproductibilité des phénomènes.
Les données sont présentées en coordonnées semi-Logarithmiques (partie gauche) et linéaires (partie droite), afin de montrer plus clairement les comportements des courbes respectivement à basse et haute énergie de photons.

### IV.1. Détermination du travail de sortie .

A partir de ces courbes, nous déterminons la valeur du travail de sortie : La densité d'états pleins représentée sur ces figures, est en fait le produit de la densité d'états par la fonction de Fermi :

$$N(E)_{occupé} = N(E).f\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)$$

$$\text{où } f\left(\frac{E-E_f}{kT}\right) = \frac{1}{1+\exp\left(\frac{E-E_f}{kT}\right)}$$

figure (IV.7).

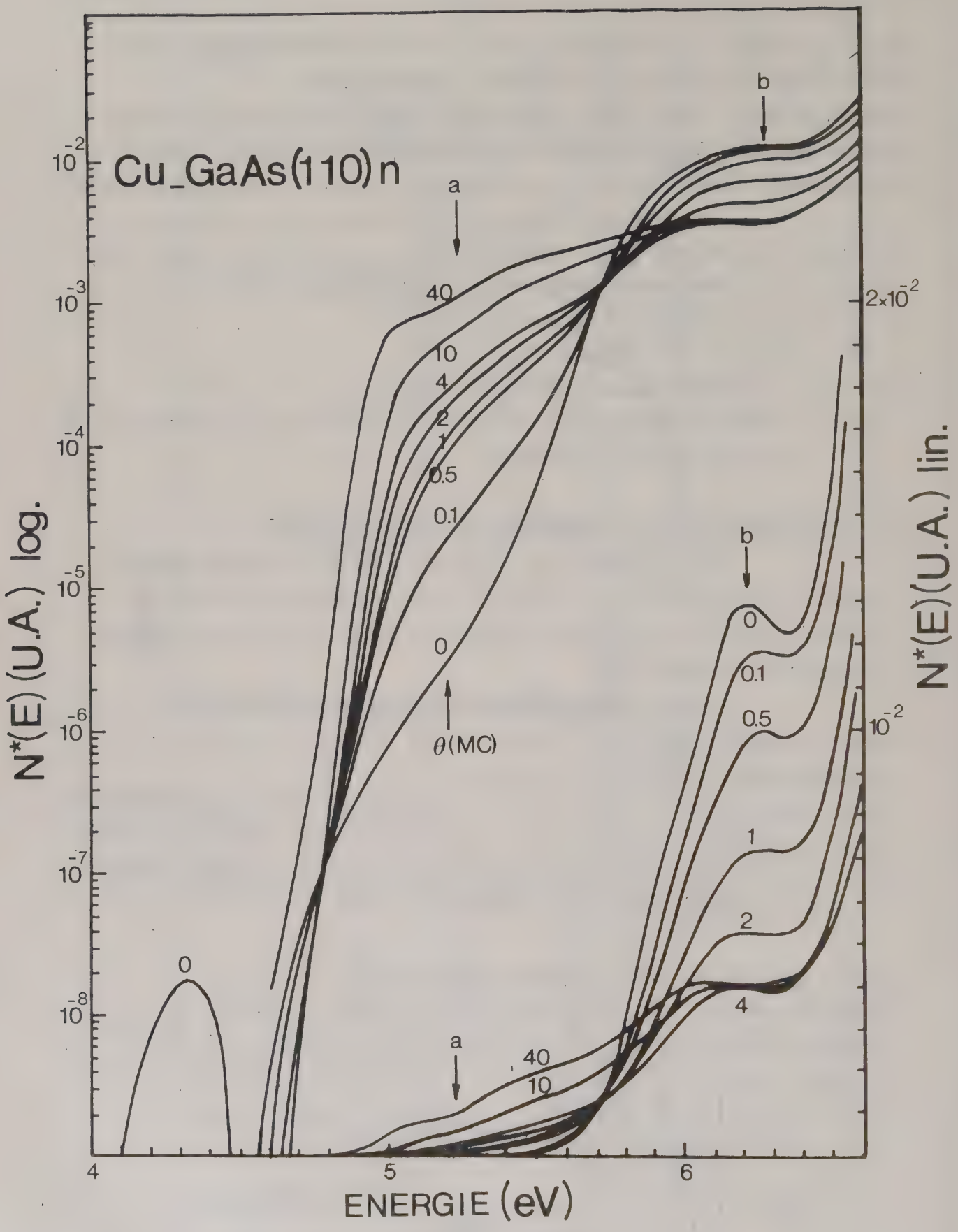

Cu_GaAs(110)n
N*(E) (U.A.) log.
N*(E)(U.A.) lin.
ENERGIE (eV)
a
b
40
10
4
2
1
0.5
0.1
0
θ(MC)
0
0.1
0.5
1
2
4
40
10
0
4
5
6
10^-2
2×10^-2

Figure IV.5

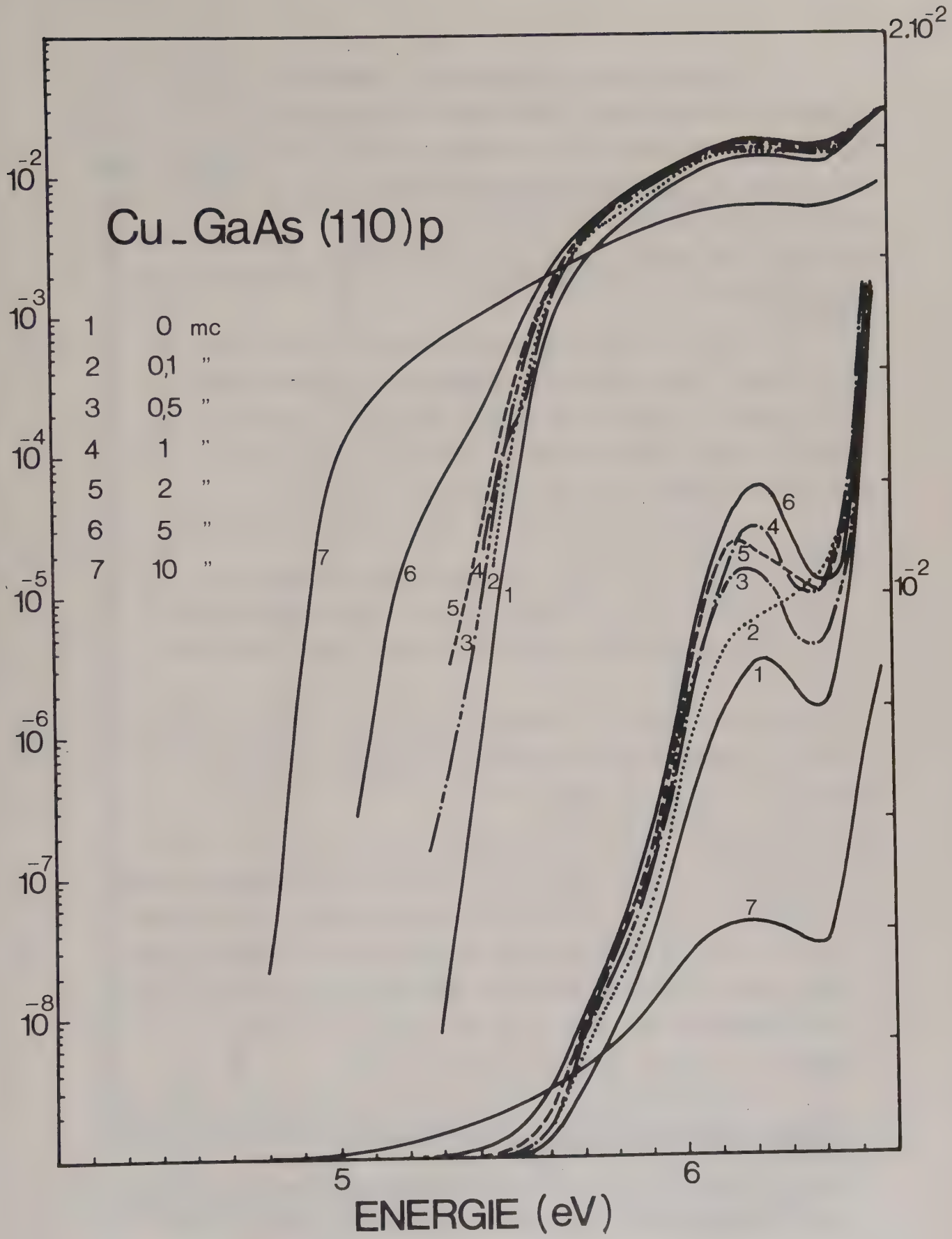

Cu_GaAs (110)p
1 0 mc
2 0,1 "
3 0,5 "
4 1 "
5 2 "
6 5 "
7 10 "
2.10-2
10-2
10-3
10-4
10-5
10-6
10-7
10-8
10-2
5
6
ENERGIE (eV)

Figure IV.6

Si N(E) est constante ou lentement variable par rapport à kT, on peut identifier la partie exponentielle de la pente kT au seuil du rendement de photoémission et connaître alors $\varphi$ avec une bonne précision par ajustement de la distribution de Fermi - Dirac, sur les courbes $N^*(E)$, dans la région du seuil. (Ceci est efficace sur métal ou sur semiconducteur, avec une densité d'états de surface suffisante).

Si la densité d'états au niveau de Fermi est trop faible pour permettre l'observation expérimentale de la pente au dessus du niveau de Fermi, la pente mesurée est plus faible que la pente kT, on obtient alors une limite supérieure du travail de sortie $\varphi$ .

Lorsque la densité d'états varie très vite, deux cas se présentent:

-Soit elle croît comme la fonction de Fermi.Dirac et elle augmente la pente par rapport à kT(figure IV.8). La détermination du travail de sortie reste très précise .

-Soit elle varie à l'opposé de la fonction de Fermi. Dirac et diminue la pente par rapport à la pente kT(figure IV.9 ). La détermination du travail de sortie devient alors incertaine.

Si la surface étudiée est inhomogène, le travail de sortie, déterminé à partir de la courbe de rendement dans la région du seuil, correspond aux régions de la surface où il est le plus faible. Notons les différences possibles avec d'autres méthodes qui peuvent conduire à une valeur moyenne du travail de sortie, la méthode du condensateur vibrant de Kelvin par exemple.

Sur les figures (IV.5,IV.6 ), nous voyons que selon le type de dopage utilisé, l'obtention du travail de sortie est plus ou moins aisée.

Ainsi, pour un échantillon de GaAs de type p le dopage est généralement important (de l'ordre de $10^{18} cm^{-3}$ ), la détermination du travail de sortie $\varphi_p$ doit tenir compte

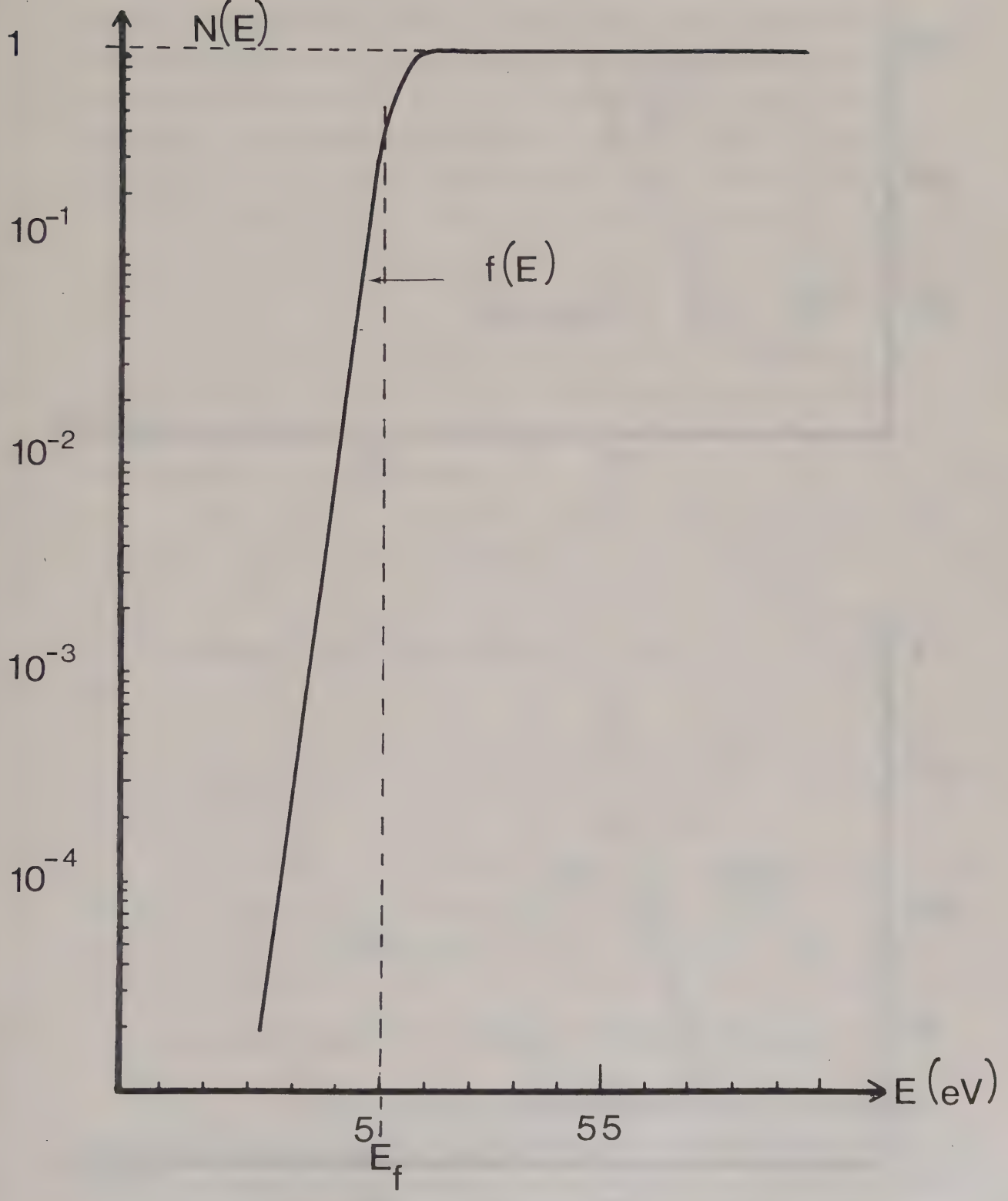



Figure IV.7

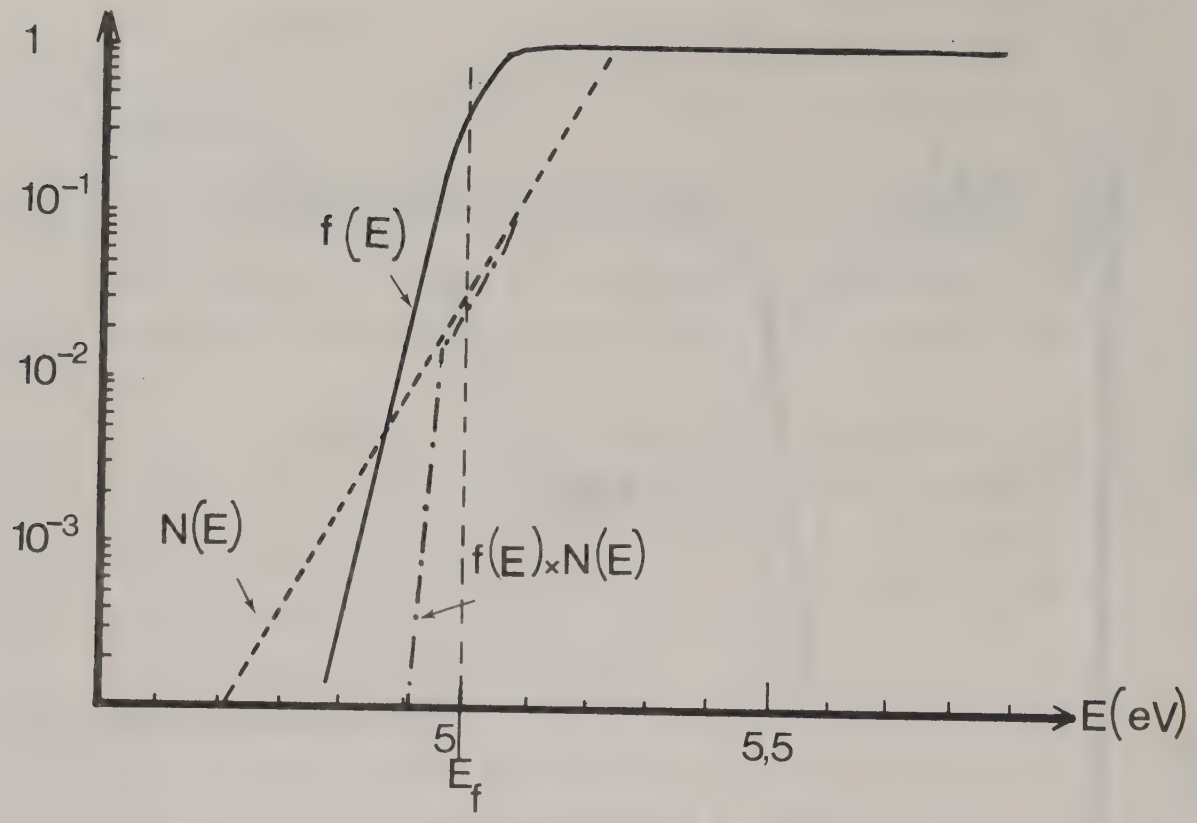



Fig. IV.8

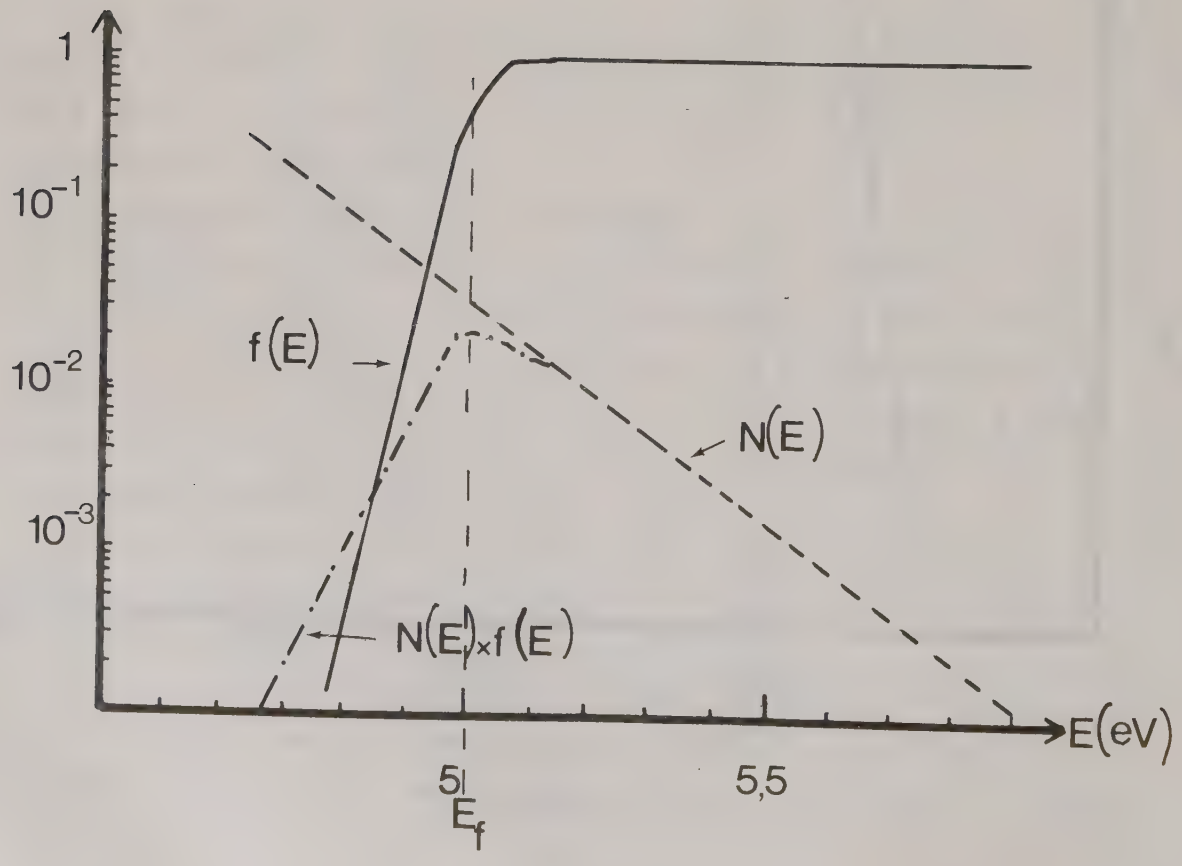



Fig. IV.9

d'une part de l'effet d'une courbure croissante, d'autre part (pour des recouvrements inférieurs à 1mc), d'une densité d'états variable.
Pour un échantillon dopé n, les pentes des courbes de densité effective d'états permettent généralement une détermination précise de $\varphi_n$, sauf peut-être pour les faibles recouvrements (inférieurs à $5\ 10^{-2}$ mc), où les densités d'états très faibles autour du niveau de Fermi, ne permettent d'obtenir qu'une limite supérieure de $\varphi_n$.

A partir de l'ensemble des mesures illustrées par les figures (IV.5, IV.6), et compte tenu des remarques qui précèdent, nous avons déterminé les travaux de sortie $\varphi_n$ et $\varphi_p$ des échantillons de type n et p, en fonction du recouvrement en cuivre, $\Theta$. Ils sont représentés sur la figure (IV.10).
On remarque principalement :

— Une rapide évolution du travail de sortie $\varphi_n$, pour des recouvrements de l'ordre de $10^{-3}$ mc, de sa valeur de 4eV pour la surface propre vers environ 4,8 $\pm$0,1eV.
Jusqu'à $10^{-1}$ mc, $\varphi_n$ reste constant puis croît légèrement pour se fixer, à partir d'un recouvrement $\epsilon_{cu}$ de l'ordre de 1 mc, à (4,9 $\pm$ 0,1) eV.

— Le travail de sortie $\varphi_p$ des échantillons de type p n'évolue pratiquement pas jusqu'à $10^{-1}$ mc, il rejoint ensuite, pour quelques mc, le travail de sortie type n .

— Pour les forts recouvrements, on détermine le travail de sortie du cuivre polycristallin : $\varphi_{cu}$ = 4,95 eV. Ce résultat est sensiblement plus élevé que des valeurs publiées dans la littérature, où l'on trouve (réf IV.5) $\varphi_{Cu}$ = 4,4eV.

## IV.2. DETERMINATION DE L'ENERGIE D'IONISATION : $\Phi$

La détermination de l'énergie d'ionisation $\Phi$ de l'interface , se fait par extrapolation comparée des contributions de la bande de valence sur les courbes semi-Logarithmique et linéaire des échantillons de types n et p. Le dopage plus fort du type p implique une courbure de

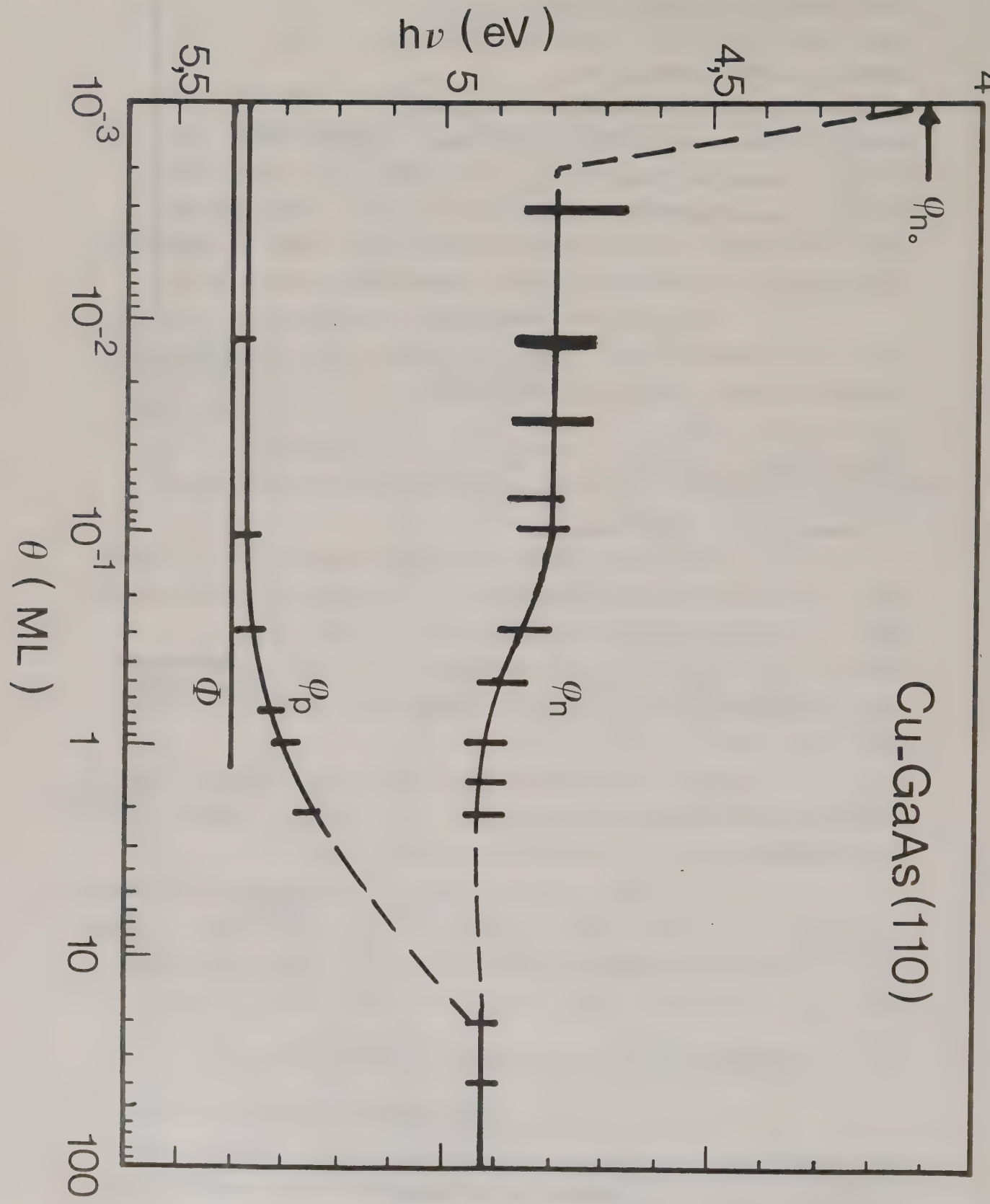



Figure IV.10

bandes sur une épaisseur plus faible . Si cette courbure est forte, elle agit sur le rendement de photoémission et entraîne des déformations importantes sur les densités mesurées. Pour l'échantillon dopé n, le dopage de 1,6 $10^{16}$ $cm^{-3}$ permet de négliger les effets de la courbure de bandes. Notons que si la surface est inhomogène, l'énergie d'ionisation déduites des mesures de rendement est à utiliser avec prudence. Elle peut en début de métallisation par exemple, ou en cas de croissance en ilôts, concerner seulement les domaines non recouverts par le métal. On est alors sans informations sur la position énergétique de la bande de valence aux véritables interfaces métal-semiconducteurs. Les variations de l'énergie d'ionisation $\Phi$, déduites des courbes de densité effective d'états, sont présentées sur la figure (IV.10). On constate que $\Phi$ demeure constante jusqu'à environ 1,5 mc. Au delà de ce recouvrement les risques d'inhomogénéité du système ne permettent plus d'utiliser raisonnablement l'énergie d'ionisation.

D'après les évolutions des travaux de sortie $\varphi_n$ et $\varphi_p$ (§ IV.1), on peut alors évaluer la courbure de bande en fonction du recouvrement . Ainsi on obtient $|V_S|$ = (0,9 $\pm$ 0,5) eV pour un recouvrement de l'ordre de 1,5 mc. La densité de charges électroniques $N_{SS}$ en surface, pour le semiconducteur est donné par :

$$N_{SS} = \frac{Q_{SC}}{q} = (n_b + p_b)\ F\ (u_b, V_s)\ L.$$

d'après les notations du chapitre I.
Pour $\epsilon$ = 1 mc, d'après les résultats cités précédemment et d'après les dopages des échantillons étudiés, on a :

$$N_{SSn} = 5,2 \cdot 10^{11}\ cm^{-2} \text{ pour } V_S = 0,8 \text{ eV (charge } <0)$$

$$N_{SSp} = 1,6 \cdot 10^{12}\ cm^{-2} \text{ pour } V_S = 0,1 \text{ eV (charge } >0)$$

Ces valeurs sont à comparer au nombre d'atomes dans le plan de surface (110) du GaAs, égal à 8,84 $10^{14}$ $cm^{-2}$.

Sur les courbes de densité d'états, deux remarques sont principalement à faire :

— La croissance de la densité d'états dans la bande interdite (marquée a sur la figure (IV.5).

— La nette décroissance de densité d'états dans la bande de valence (marquée b sur la figure (IV.5).

Considérant que l'énergie d'ionisation reste constante jusqu'à près de 2 mc, une approche plus fine de l'évolution de la densité d'états peut être obtenue en soustrayant de chaque courbe celle correspondant à la surface propre. Ce calcul est effectué sur un échantillon dopé n où il est seul significatif car la déformation des courbes de rendement sous l'effet de la variation de courbure de bande y est négligeable. Les différences ainsi calculées, donc les variations de densité d'états, sont présentées sur la figure IV.11 .

On distingue :

— Une croissance suivie d'une décroissance de densité d'états, s'étalant entre 5,8 eV et 6,1 eV marquée c. Ces variations semblent rester constantes en amplitude et en énergie lors des premiers recouvrements, jusqu'à environ 1 mc.

— Une croissance de la densité d'états, située vers 6,05 eV. Cette variation disparait progressivement dans la pente d'une décroissance de densité d'états. Cette décroissance augmente avec les dépôts successifs, ce qui laisse supposer que la croissance se sature au delà de 0,5 mc.

— A partir d'environ 0,3 mc, on remarque une poussée d'états vers 5,3eV, qui s'étale et s'accentue avec le dépôt.

— la perte d'états (marquée b sur la figure IV.4) se traduit ici par un creux vers 6,3 eV, qui s'accentue avec $\Theta$ Cu.

B. DISCUSSION - INTERPRETATION

Nous allons commencer par construire un modèle de formation de l'interface Cu-GaAs (110) à partir des résultats de spectrométrie Auger et de D.E.L.

Ce modèle sera ensuite confronté aux observations de P.E.E.L et de rendement de photoémission.

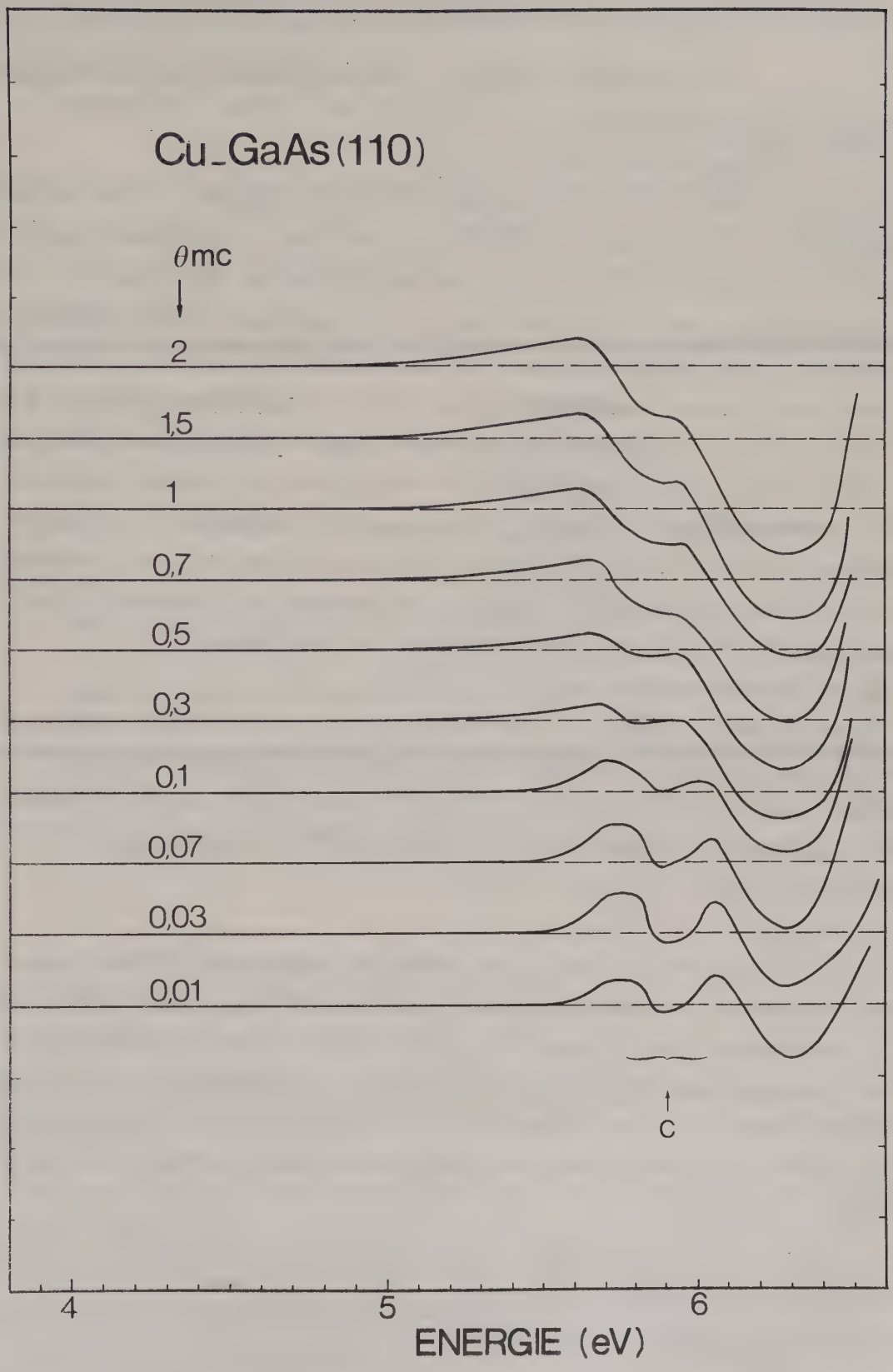



Fig. IV.11

## I. SPECTROMETRIE AUGER - DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS

L'évolution des pics Auger permet de distinguer trois principales étapes :

— de 0 mc à environ 0,5 mc.

L'évolution trop lente du signal Cu, par rapport à un recouvrement uniforme s'interprète soit par une croissance en ilôts du cuivre, soit par une pénétration du cuivre.
Une croissance en ilôts se traduirait par une décroissance ralentie (par rapport à un recouvrement uniforme) des pics du substrat, mais semblable pour As et Ga. Or on constate un retard de Ga par rapport à As, il s'agit donc d'une pénétration du cuivre. D'autre part, le pic associé à As à une décroissance très proche de celle correspondant à un recouvrement uniforme, tandis que Ga décroit plus lentement. Ceci montre que le cuivre, quand il pénètre, à tendance à couvrir les atomes d'As et à repousser Ga vers la surface.

— de 0,5 mc à 2 mc.

Le comportement linéaire du cuivre et du substrat, après 1 mc, montre que le Cu ne pénètre plus, mais se dépose sur la surface quasi-uniformément, jusqu'à environ 2 mc. Ce phénomène suggère la formation d'un composé bidimensionnel associant entre (0,5 et 2) mc.

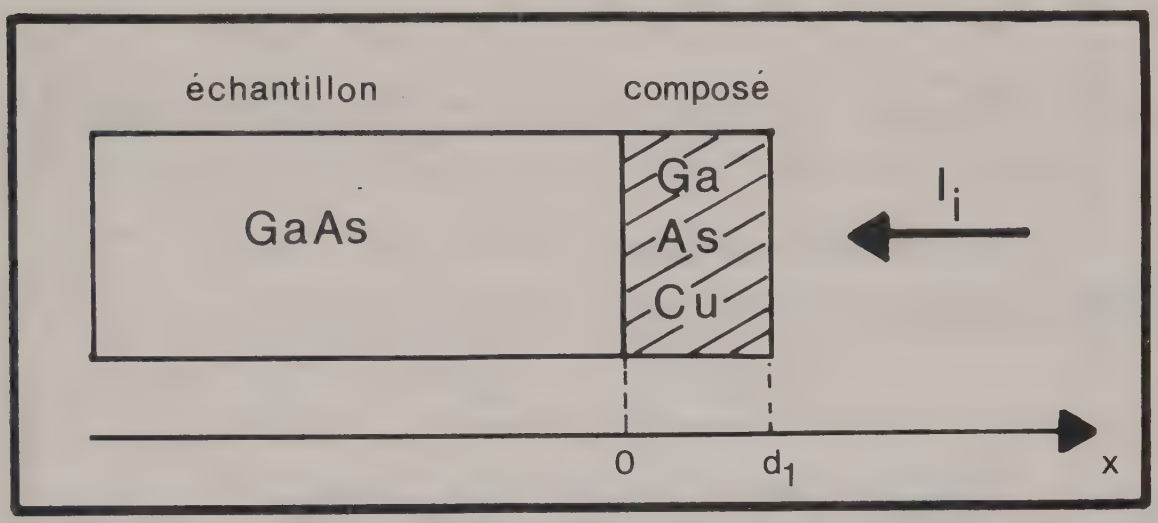
— A partir de 2 mc, les pics du substrat décroissent trop lentement et ceux du cuivre croissent trop lentement pour un recouvrement uniforme. Ces phénomènes sont caractéristiques d'une croissance en ilôts du cuivre. La disparition du signal substrat pour $\Theta$ Cu > 50 mc et la saturation du signal cuivre vers 40 mc indiquant que la surface serait recouverte vers 40 mc.

Par ailleurs, l'évolution des diagrammes observés en D.E.L. est typiquement celle d'une croissance en ilôts. En effet, on observe les taches de diffraction de la surface propre jusqu'à un dépôt de l'ordre de 20 mc or la profondeur d'échappement des électrons est ici de l'ordre de 10 Å soit environ 6 mc. La persistance du diagramme de la

surface propre peut alors s'expliquer par l'existence de zônes non (ou faiblement) recouverte de cuivre, c'est à dire par une croissance en ilôts du cuivre.

Paramétrisation du modèle

Dans le cadre de ce modèle, il est possible de faire une évaluation quantitative des paramètres tels que la proportion de Cu dans le composé et le nombre de mc mis en jeu. Nous avons recherché le meilleur accord calculé sur le schéma suivant :




. valeur de l'intensité incidente du faisceau d'électrons primaires à la profondeur $(d_1 - x)$ : $I_i(x)$

$$I_i(x) = I_i \exp - \left(\frac{d_1 - x}{\lambda_1}\right)$$

où $\lambda_1$ est la profondeur de pénétration des électrons incidents.

. Intensité des électrons émis par les atomes du substrat : (ici l'As)

— soit $y_{As}$ la fraction globale d'atomes d'As pour $x > o$

— 0,5 = fraction d'atomes d'As pour $x \leqslant o$

— $\lambda_{As}$ = profondeur d'échappement de l'électron émis (pour le processus considéré).

L'intensité en $d_1$ des électrons émis se décompose en :

— la contribution du volume et son atténuation : $I^v_{As}$

$$I^{v}_{As}(d_1) = I_i \int_{-\infty}^{o} \exp-\left(\frac{d_1 - x}{\lambda_1}\right) \cdot 0{,}5 \cdot \exp-\left(\frac{d_1 - x}{\lambda As}\right) dx$$

— la contribution de l'alliage $I^{a}_{As}$

$$I^{a}_{As}(d_1) = y_{As}\ I_i \int_{o}^{d_1} \exp-\left(\frac{d_1 - x}{\lambda_1}\right) . \exp-\left(\frac{d_1 - x}{\lambda_{As}}\right) dx$$

d'où, $I_{As}(d_1) = I^{v}_{As}(d_1) + I^{A}_{As}(d_1)$

soit $$\frac{I_{As}(d_1)}{I_i} = A \left\{ \cdot\ 0{,}5\left(\exp-\left(\frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_1}{\lambda_{As}}\right)\right) + y_{As}\left(1-\exp-\left(\frac{d_1}{\lambda_1}+\frac{d_1}{\lambda_{As}}\right)\right)\right\}$$

où A est une constante.

Pour la surface propre ($d_1 = o$), on a :

$$\frac{I_{As}(o)}{I_i} = A \cdot 0{,}5$$

D'où, $$\frac{I_{As}(d_1)}{I_{As}(o)} = \exp-\left(\frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_1}{\lambda_{As}}\right)(1-2y_{As}) + 2y_{As}$$

Un calcul semblable donne $\frac{I_{Ga}(d_1)}{I_{Ga}(o)}$ :

$$\frac{I_{Ga}(d_1)}{I_{Ga}(o)} = \exp-\left(\frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_1}{\lambda_{Ga}}\right)\ (1-2y_{Ga}) + 2y_{Ga}$$

. Intensité des électrons émis par le cuivre :

Le même raisonnement donne :

$$\frac{I_{Cu}(d_1)}{I_i} = y_{Cu} \int_{o}^{d_1} \exp-\left(\frac{d_1 - x}{\lambda_1}\right) \exp -\left(\frac{d_1 - x}{\lambda_{Cu}}\right) d\,x$$

$$\frac{I_{Cu}(d_1)}{I_i} = By_{Cu} \left[1-\exp-\left(\frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_1}{\lambda_{Cu}}\right)\right]$$

pour un recouvrement "infini". $\frac{I_{Cu}(\infty)}{I_i} = B \quad (yCu=1)$

D'où $$\frac{I_{Cu}(d_1)}{I_{Cu}(\infty)} = y_{Cu}\left[1-\exp-\left(\frac{d_1}{\lambda_1}+\frac{d_1}{\lambda_{Cu}}\right)\right]$$

D'après la loi empirique : $\lambda = 0{,}5\sqrt{E}$, nous avons pris :

$$\lambda_1 = 22{,}4\ \text{Å}$$

$$\lambda_{As} = \lambda_{Ga} = \lambda_{Cu} = 5\ \text{Å}$$

Nous avons d'autre part, afin de minimiser le nombre de paramètres, fait les hypothèses simplificatrices suivantes :

— $1 = y_{As} + y_{Ga} + y_{Cu} = 2y_{As} + y_{Cu} = 2y_{Ga} + y_{Cu}$

— la densité atomique du composé est supposée être celle du GaAs pur, on a alors :

$(\Theta_{exp})(8{,}84)10^{14}$ = nombre d'atomes évaporés

$= (d_1)\cdot y_{Cu}$ • densité atomique de Ga et As confondus dans GaAs

soit : $(\Theta_{exp})(8{,}84\ 10^{14}) = (d_1 \cdot y_{Cu} \cdot 4{,}42\ 10^{22})$

$$d_1 = \frac{2\cdot\Theta\ exp}{y_{Cu}}$$

Ces différents paramètres sont mémorisés, on obtient ainsi les courbes de la figure (IV.12), où points et croix rappellent les résultats expérimentaux.

Remarque :

Pour arriver à un bon accord entre courbe calculée et points expérimentaux, pour le cuivre, il a été nécessaire de translater la courbe calculée de - 17,5% (en ordonnée). Ceci indique que l'alliage nécessite une nette pénétration des atomes de cuivre.

Le meilleur accord obtenu correspond à une proportion égale des trois atomes dans le composé. Son épaisseur fait intervenir environ 1,5 mc de cuivre.

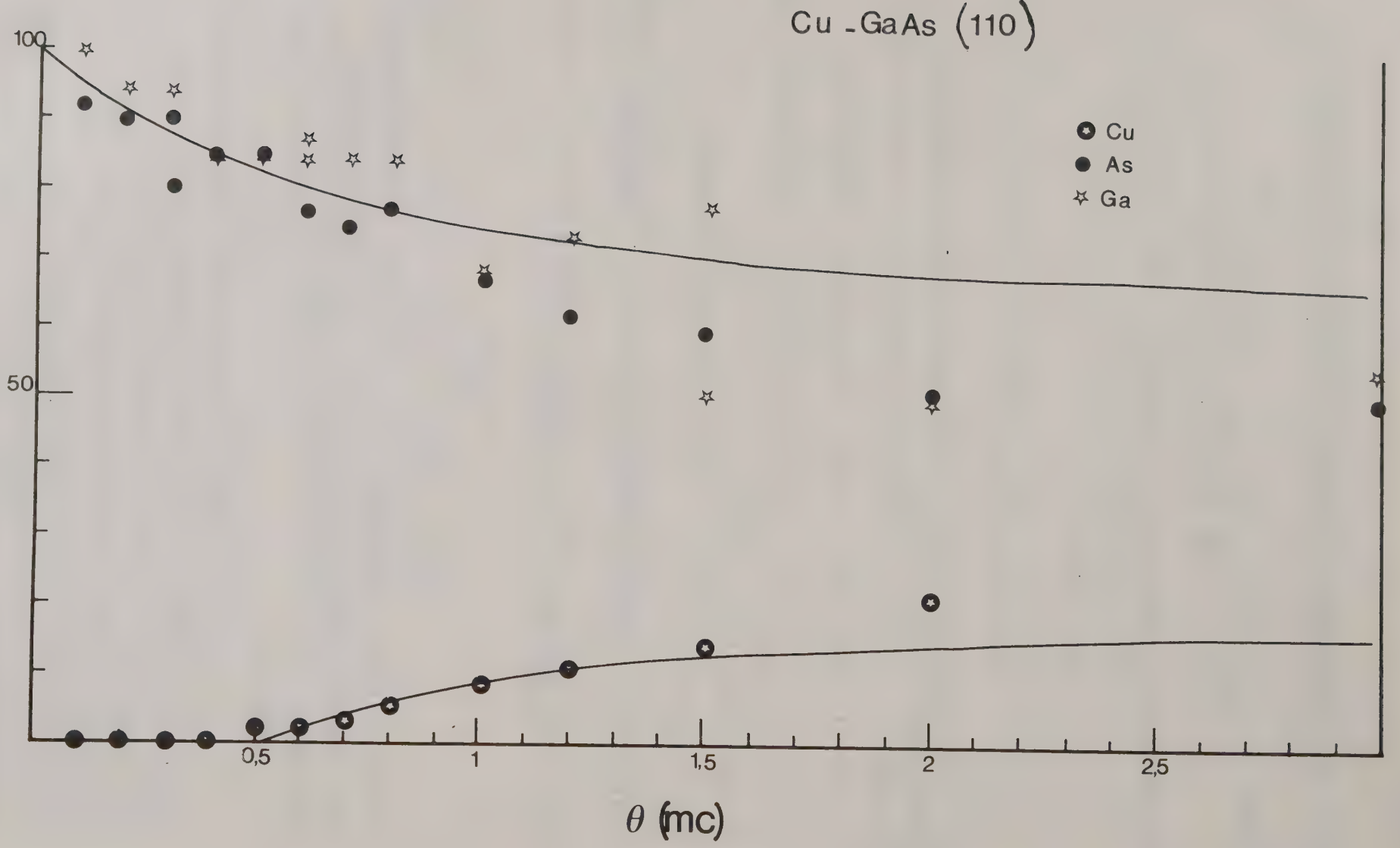



Fig. IV.12

## II. LES PERTES D'ENERGIE D'ELECTRONS LENTS

Il ne s'agit pas ici d'approfondir l'interprétation des spectres de perte d'énergie de la surface propre de GaAs , ni du cuivre polycristallin, mais simplement de discuter l'évolution globale des spectres avec le recouvrement $\Theta_{Cu}$. L'atténuation discrète des pics du substrat, jusqu'à 2 mc, associée à la non-apparition de pertes liées au cuivre, est tout à fait compatible avec le modèle proposé, c'est à dire une couche double formée de 2 mc de Cu, liée au premier plan cristallin du GaAs.
Pour des recouvrements supérieurs, les pics de pertes du cuivre apparaissent très progressivement, puis deviennent prédominants, tandis que le substrat demeure observable (comme en D.E.L.) jusqu'à 20 mc. Cette évolution montre une certaine persistance du signal associé au substrat, ce qui s'interprète par la croissance en ilôts du cuivre.

## III. LA SPECTROSCOPIE DE RENDEMENT DE PHOTOEMISSION.

Les courbes de densité d'états, obtenues sur la surface propre ont déjà été étudiées (réf IV.6-9). Elles montrent en général l'absence de courbure de bandes lorsque le clivage est bon.

Après contamination de la surface, ici par évaporation de $5.10^{-3}$ mc de cuivre, le rapide accroissement du travail de sortie des échantillons de type n est provoqué par une queue d'états accepteurs pénètrant dans le gap à partir de la bande de conduction (figure IV.13).

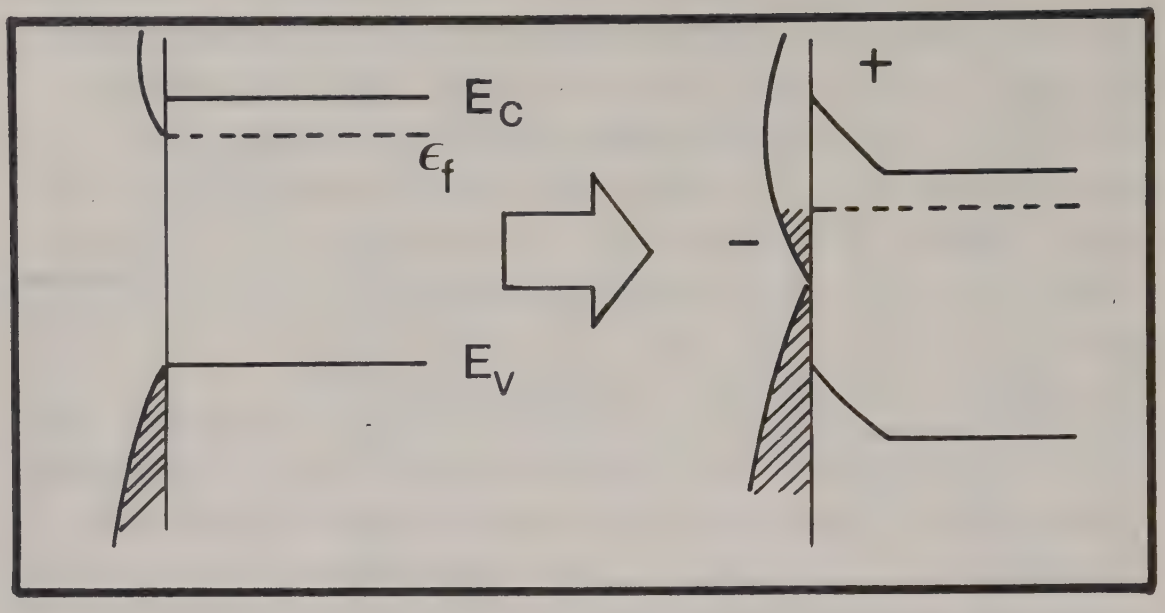



Fig. IV.13

Les accepteurs sont des états vides quand ils sont neutres. S'ils reviennentse placer sous le niveau de Fermi, ils sont occupés jusqu'à équilibre par des électrons transférés du volume, ce qui induit une courbure de bande vers le haut et une charge négative en surface.

Un tel développement d'une courbure de bandes par contamination est toujours observé sur GaAs (type n) soit par présence d'une trop forte densité de défauts après clivage, soit par adsorption, volontaire ou non, d'impuretés (réf 10 à 14). Ce phénomène sera expliqué plus loin.

L'évolution, d'abord très lente (jusqu'à quelques $10^{-1}$ mc) puis plus rapide de travail de sortie de l'échantillon dopé p, indique l'apparition, dans le gap, d'états de type donneur (figure IV.4).

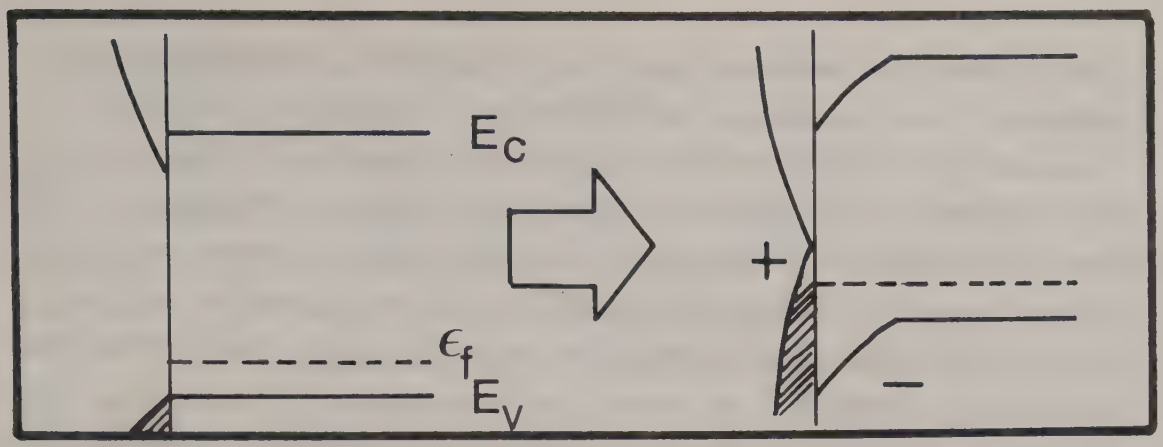



Fig. IV.14

Les états donneurs sont des états pleins lorsqu'ils sont neutres. Lorsqu'ils passent au dessus du niveau de Fermi, ils se vident, provoquant une courbure de bandes vers le bas et donnant une charge positive en surface.

Les structures de densité d'états marquées (a) (b), sur les courbes de la figure (IV.5), se retrouvent sur les courbes différences de la figure (IV.11). Nous allons en discuter l'origine, ainsi que celle de la double structure marquée (c) sur la figure (IV.11).
La double structure a déjà été observée sur d'autres interfaces avec GaAs (110), pour des faibles recouvrements ($10^{-2}$ mc à 5 $10^{-1}$ mc). (réf IV.15). Son origine est attribuée à une reconstruction de la surface. En effet, nous avons vu dans le chapitre III, que la surface propre subissait une relaxation, cette dernière écartant les deux bandes d'états de surface hors du gap, avec création d'un dipôle qui fixe l'énergie d'ionisation. Les conséquences de la présence d'un défaut ou d'une impureté sur la surface propre de GaAs (110), sur les structures électroniques en surface, peuvent s'analyser de la façon suivante : Les défauts ou atomes étrangers adsorbés sur la surface sont polarisables. Quand l'énergie d'ionisation reste inchangée, le dipôle en surface reste le même. Dans ces conditions, la rigidité de la structure de GaAs, à liaisons essentiellement covalentes, va pouvoir provoquer un retour

des atomes de surface vers leur position extrapolée du volume, ceci dès que le défaut ou l'impureté pourra fournir le transfert de charges qui écrante le GaAs de l'exterieur. Les bandes d'états de surface reviennent alors vers la bande interdite. En particulier la bande d' états vides associée aux Ga de surface rentre au moins en partie de la bande de conduction dans la bande interdite, où ces états prennent un caractère accepteur et provoquent la courbure de bandes observée pour un échantillon dopé n. De même, la bande d'états occupés associée aux As de surface, se rapproche du bord de la bande de valence et ce déplacement d'états se traduit par la double structure marquée c sur la figure (IV 11). Avec les recouvrements successifs, cette structure ne varie pas, jusqu'à environ $5\ 10^{-1}$mc, puis disparaît peu à peu devant la densité d'états marquée a sur la figure (IV 5). Celle-ci correspond sur les courbes différence à l'apparition d'une densité d'états vers 5,3eV, déjà nette pour un recouvrement de 0,3mc. L'accroissement et l'étalement régulier de cette densité avec un dépôt croissant, reflète un lien étroit entre la quantité d'atomes déposée et le nombre d'états dans la gamme de la monocouche. Ces états sont donc induits par les interactions métal-substrat. Ces états liants, normalement occupés, se distribuent sur une bande large qui, dans le cas du cuivre, pénètre dans la bande interdite où elle apporte des états donneurs plus ou moins profonds. Ces états sont donc à l'origine d'une part de l'évolution du travail de sortie $\varphi_p$ (qui commence vers 0,3mc) , d'autre part du blocage de la position de $\varphi_n$ vers 2mc.

La décroissance de la densité d'états marquée b sur la figure (IV.5), à d'aussi faibles recouvrements, ne peut s'expliquer que par une altération des états de valence, c'est à dire des liaisons Ga-As de volume, par les atomes de Cu. Elle est donc probablement accompagnée d'un accroissement de la densité d'états, plus profondément dans la bande de valence, hors du domaine énergétique exploré ici . Son évo-

lution proportionnellement plus rapide lors des premiers recouvrements (jusqu'à environ 2 mc), permet de l'attribuer à une très forte intéraction du cuivre avec le substrat. Ce phénomène s'accorde parfaitement avec la formation d'un composé à l'interface, où les liaisons Ga-As seraient remplacées par d'autres faisant intervenir Cu.

L'observation retardée sur le type p, de ce phénomène s'explique par une plus forte courbure des bandes dûe en partie à un dopage plus élevé.
Les conséquences de la formation d'un tel composé sont donc d'une part de substituer de nouveaux états impliquant les atomes de Cu aux états électroniques associés aux liaisons Ga-As, d'autre part, d'atténuer la contribution des états de valence de GaAs, qui sont repoussés derrière le composé formé, qui doit alors être traversé par les électrons excités pour qu'ils participent au rendement de photoémission.

Le modèle déduit de l'interprétation des résultats Auger permet donc de comprendre aussi les différents résultats déduits des spectres de rendement de photoémission et de pertes d'énergie d'électrons.

En l'état actuel des choses, le modèle proposé pour le formation des interfaces Cu-GaAs (110) à température ordinaire ne peut être confronté à des résultats obtenus ailleurs, aucun article n'ayant été publié jusqu'ici sur ce sujet, à notre connaissance.

C. COMPARAISON AVEC L'INTERFACE Ag/GaAs (110)

Les résultats qui ont été décrits et le modèle développé pour les expliquer peuvent être comparés à ceux mis en évidence dans la formation de l'interface Ag/GaAs (110). Dans ce système, on avait obtenu (réf IV.12)

— Pour des recouvrements inférieurs à 1 mc, une première couche ordonnée d'Ag, puis, pour un dépôt supérieur, une épitaxie suivant le modèle de la figure (IV.15). La couche de métal épitaxiée n'est pas homogéne, elle présente une structure en "toit d'usine".

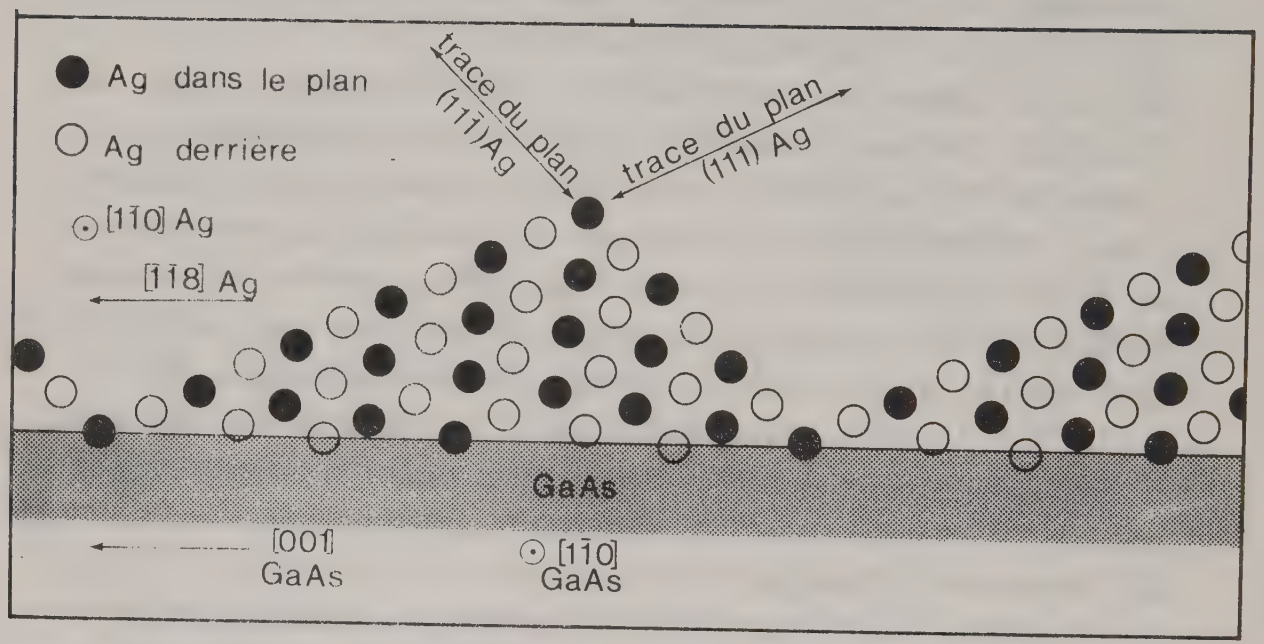

Ag dans le plan
Ag derrière
[1$\bar{1}$0] Ag
[$\bar{1}\bar{1}$8] Ag
trace du plan (11$\bar{1}$)Ag
trace du plan (111) Ag
GaAs
[001] GaAs
[1$\bar{1}$0] GaAs

Figure IV.15

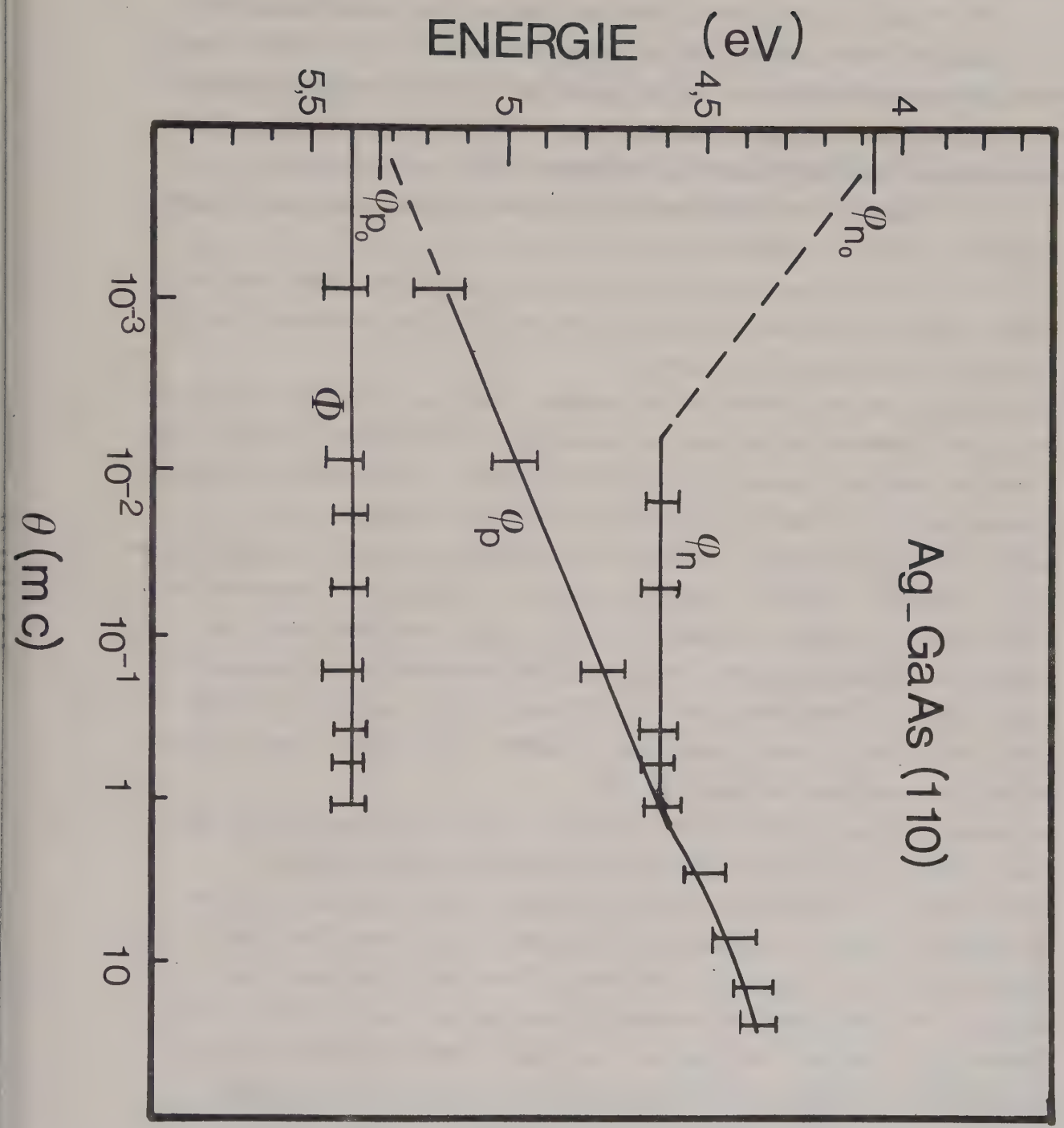

ENERGIE (eV)
5,5
5
4,5
4
$\phi_{p_o}$
$\phi_{n_o}$
$\phi_p$
$\phi_n$
Ag_GaAs (110)
$10^{-3}$
$10^{-2}$
$10^{-1}$
1
10
$\theta$ (m c)

Figure IV.16

Pour un recouvrement de 10 mc, 10% du signal Auger attribué au substrat persiste, il existe donc des zônes faiblement recouvertes.

La spectroscopie de rendement de photoémission nous donne l'évolution de $\varphi_n$, $\varphi_p$, $\Phi$(figure IV.16). On remarque la nette évolution de $\varphi_n$ pour de faibles recouvrements et la fixation de $\varphi_n$ pour un dépôt de l'ordre de $10^{-3}$ mc. Deux structures ont été mises en évidence pour ce système:

— l'une vers 5,8eV est attribuée à une seconde reconstruction de la surface.

— l'autre vers 6eV, plus étalée provient des intéractions métal-substrat et serait en partie responsable de la fixation du niveau de Fermi.

La hauteur de la courbure de bandes est de 0,7eV sur type n. Un point commun entre cette interface et Cu/GaAs (110), est l'évolution du travail de sortie $\varphi_n$ dès les premiers recouvrements. En revanche on trouve ici une superposition du métal sur le substrat, et non un mélange. Aucune atténuation de la densité d'états dans la bande de valence, comparable à celle du système Cu/GaAs (110) n'est observée dans la gamme de la monocouche. Pour des recouvrements croissants, les P.E.E.L. montrent, pour Ag/GaAs (110), une variation très nette dès 2 mc (comparée à la même variation mais vers 20 mc du système Cu/GaAs (110)).

La valeur plus forte pour Cu/GaAs (110) de la courbure de bande sur type n, que celle observée sur tout autre interface, s'explique en se référant aux résultats Auger. En effet, ceux ci mettent en évidence une "sortie" des atomes de Ga, plus nette qu'avec d'autres systèmes. La seconde reconstruction serait alors plus forte pour cette interface, ce qui se traduit par une pénétration plus profonde dans le gap des états accepteurs, associée à une moindre (ou égale) montée des donneurs, et donc d'une plus forte courbure. Ce phénomène explique par ailleurs une évolution à faible recouvrement du travail de sortie $\varphi_p$, plus lente dans le cas de cette interface, les états donneurs impliqués devant compenser une plus forte

densité d'états accepteurs.

Ces différences notables entre ces deux systèmes, nous ont naturellement conduits à étudier une troisième interface : Au/GaAs (110), les trois métaux Au, Ag, Cu ayant des configurations électroniques analogues et, Au et Ag ayant des rayons atomiques similaires. Avant de faire un bilan comparé, nous présentons donc les résultats concernant la formation des interfaces Au/GaAs (110) dans le chapitre suivant.

# CHAPITRE 5

## L'INTERFACE Au/GaAs (110) préparée A TEMPERATURE AMBIANTE

## A. EXPOSE DES RESULTATS

### I. DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS

Le diagramme (1x1) de la surface propre, observé après clivage, s'atténue progressivement avec le recouvrement d'or.

Comme dans le cas du cuivre, les spots s'élargissent et perdent progressivement du contraste et de l'intensité. A 6 mc, le diagramme est encore perceptible ; pour des recouvrements supérieurs, seul le fond continu est observable. Après évaporation de 200 mc aucune structure n'est discernable.

### II. SPECTROMETRIE AUGER.

Aucune difficulté n'est rencontrée lors du repèrage des pics Auger choisis pour suivre les évolutions du substrat et de l'adsorbat et qui sont :

. Energie primaire de 2 keV.

As 31 eV où les niveaux impliqués sont $3d(E_1) \rightarrow 4p(E_2) \rightarrow 4p(E_3)$
Ga 54 eV " " " 3p " $\rightarrow$3d " $\rightarrow$3d "
Au 69 eV " " " 4f " $\rightarrow$5d " $\rightarrow$5d "
Au 239 eV " " " 4d " $\rightarrow$4f " $\rightarrow$5d "

. Energie primaire de 3 keV
As 1228 eV où les niveaux impliqués sont $2p(E_1) \rightarrow 3d(E_2) \rightarrow 3d(E_3)$
Ga 1082 eV" " " 2p " $\rightarrow$3d " $\rightarrow$3d "

. Energie primaire de 4 keV
Au 2025 eV où les niveaux impliqués sont : $3d(E_1) \rightarrow 4d(E_2) \rightarrow 4d(E_3)$
Un choix caractéristique de spectres, à différents recouvrements d'or est donné sur la figure (V.1) pour les pics à basse énergie et sur la figure (V.2) pour les pics à haute énergie.

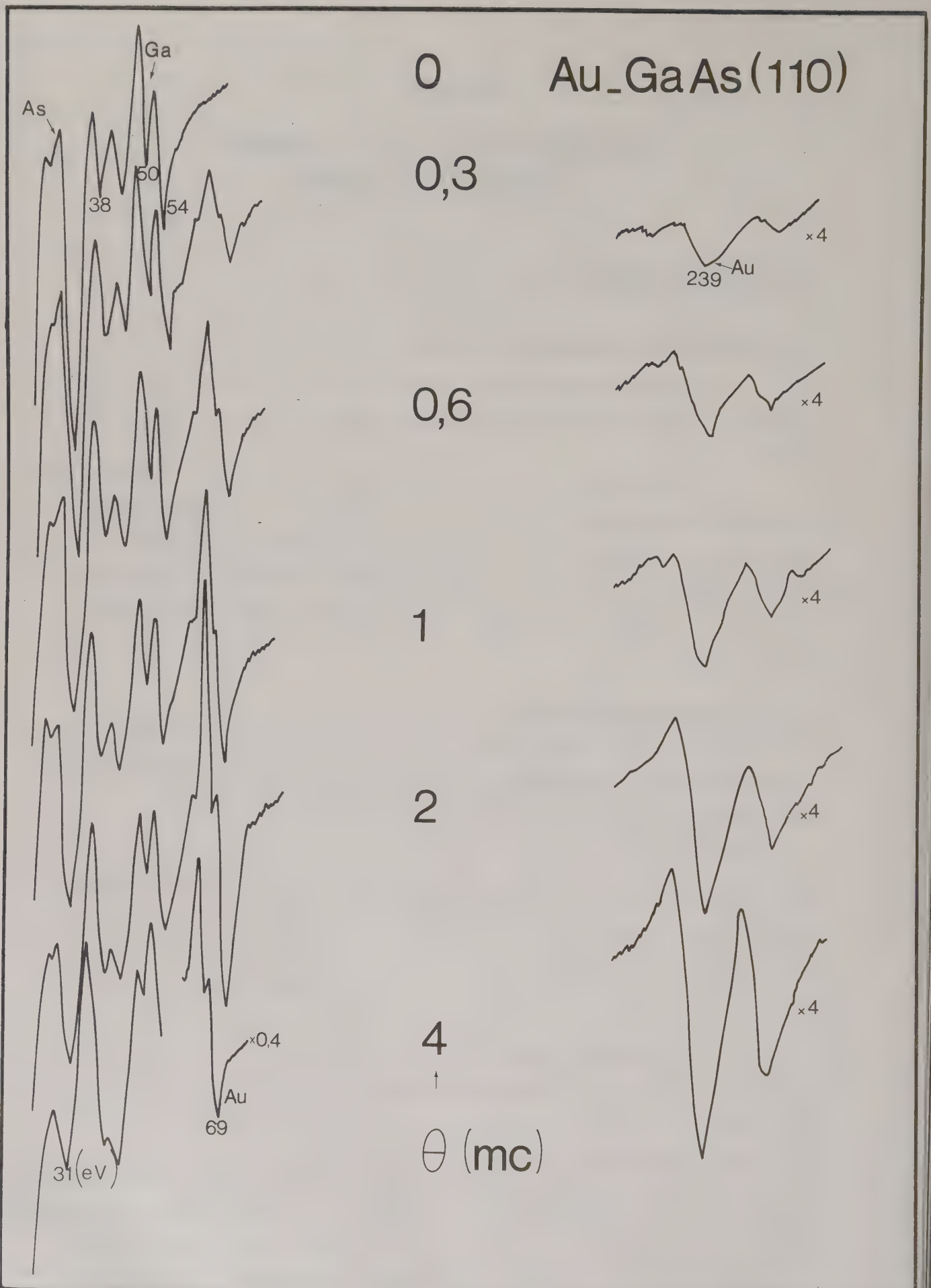



Figure V.1

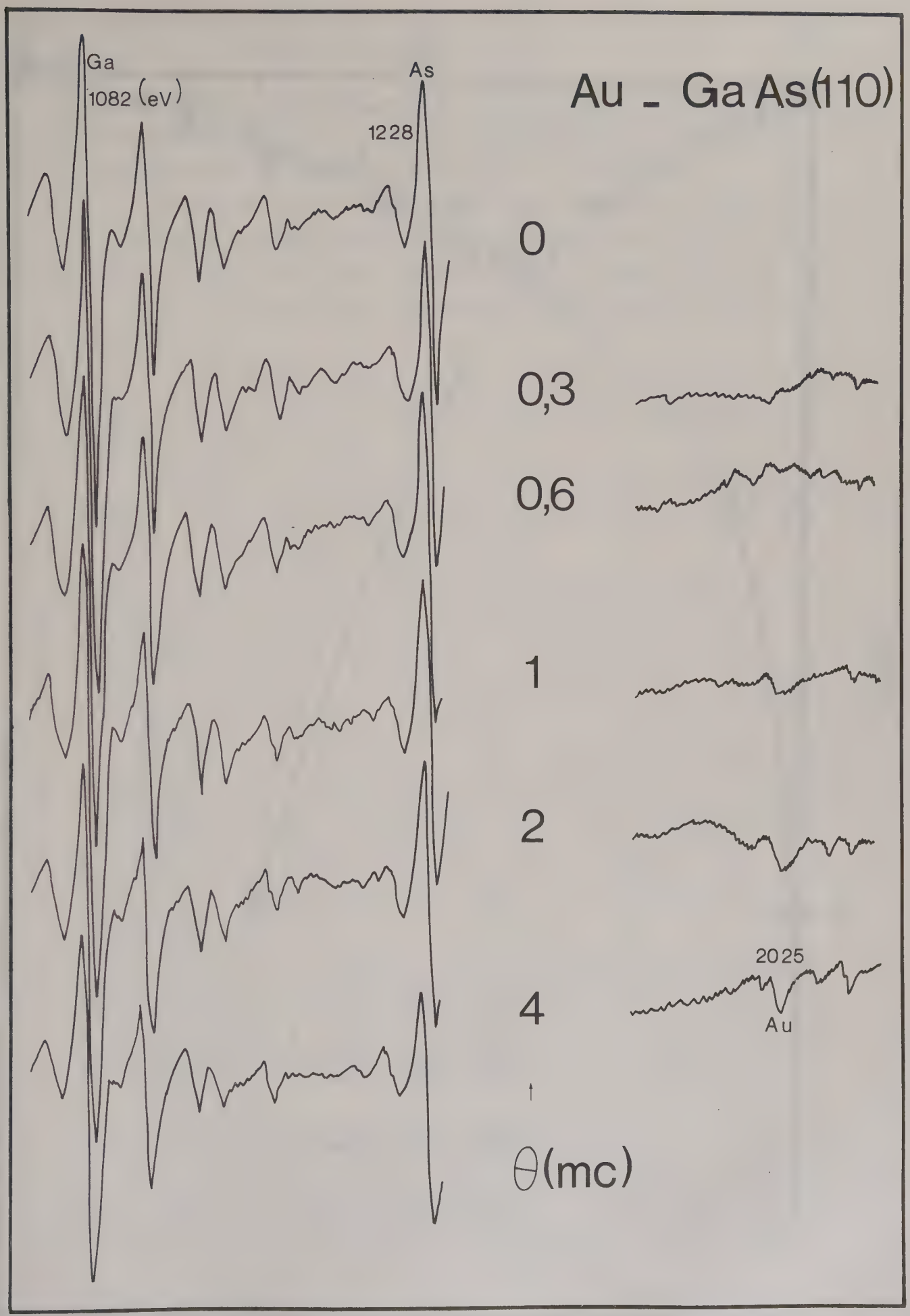



Figure V.2

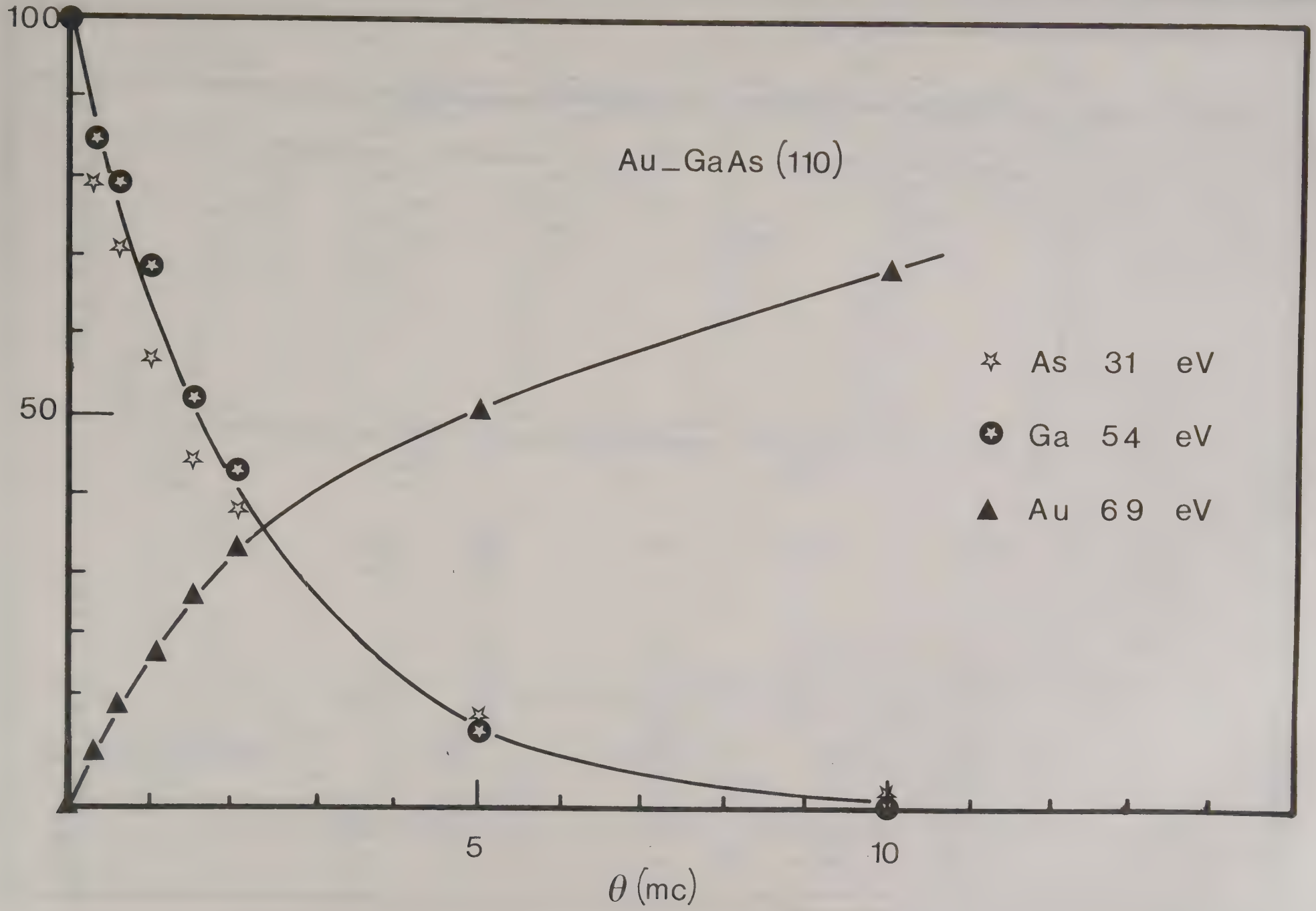



Figure V.3

Les évolutions de la hauteur des pics Auger basse énergie du substrat et 69eV de l'or, sont présentées en fonction du recouvrement sur la figure (V.3). On constate

— Une décroissance quasi-exponentielle des pics liés au substrat, plus lente pour le Ga que pour l'As, jusqu'à environ 2 mc. Pour un recouvrement de l'ordre de 10 mc et au-delà, les pics basse énergie du substrat ne sont plus observables.

— Le signal associé à l'or croît régulièrement, et atteint sa valeur de saturation pour un recouvrement de plusieurs dizaines de mc.

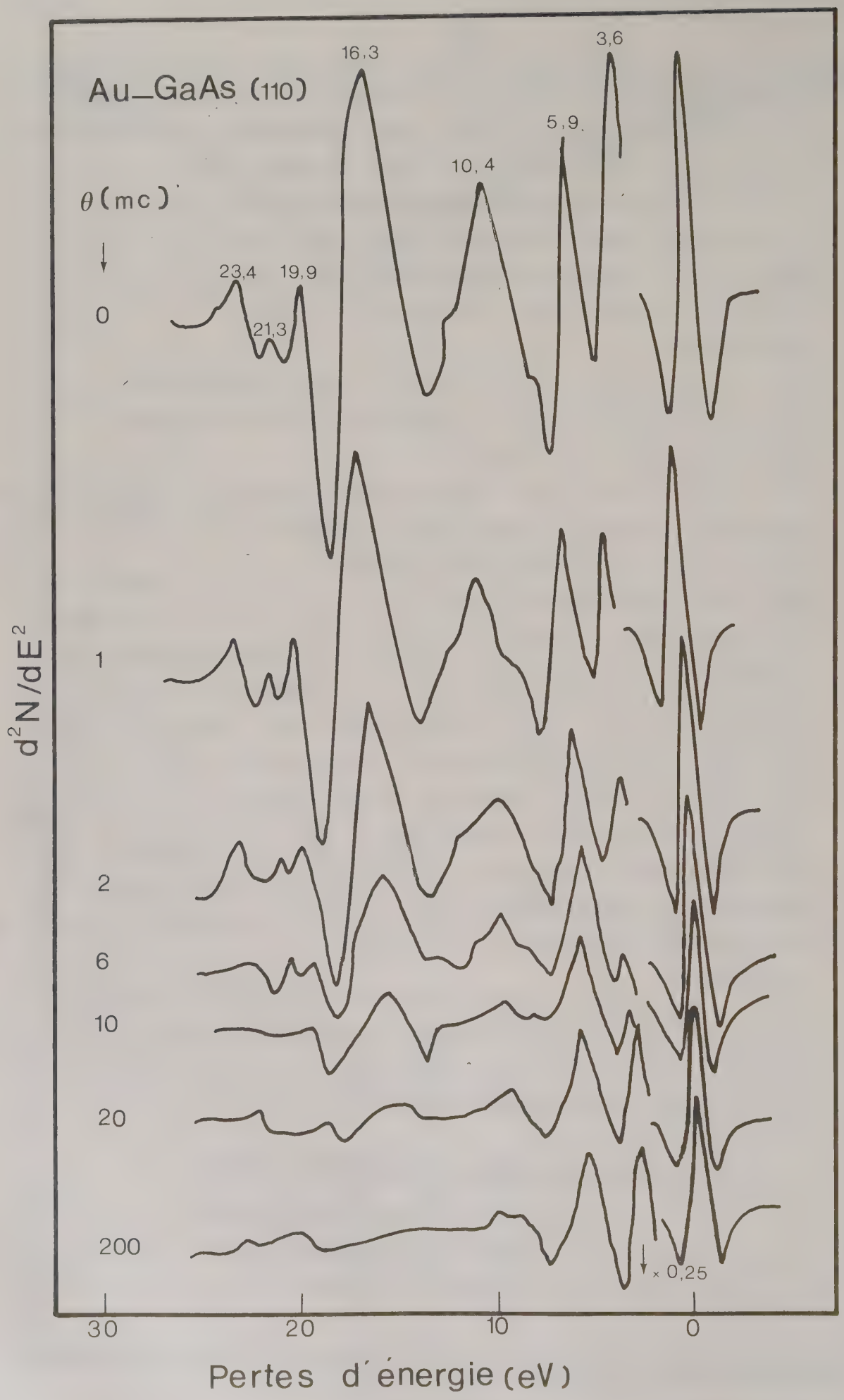
— Les pics Auger haute énergie associés au substrat montrent une décroissance quasi-exponentielle, tandis que le pic de l'or croît régulièrement.

Pour des recouvrements supérieurs à 10 mc, on remarque un déplacement des pics de l'or basse énergie (du même ordre pour les deux pics suivis) ; ces déplacements se font vers les basses énergies et s'amplifient lors de dépôts croissants jusqu'à atteindre 3eV. Aucun phénomène de ce genre n'est observé sur le pic de l'or 2025 eV, ni sur les pics du substrat haute énergie. Les transitions concernées sont : 4f→5d→5d (Au 63 eV) et 4d→4f→5d(Au 233eV) en considérant que le pic Au 2025 eV reste constant en énergie, un déplacement vers les hautes énergies du niveau 5d (atomique) de l'or serait à l'origine de ce processus.

Il est à remarquer que la position énergétique, des pics de l'or basse énergie, pour des recouvrements d'or inférieurs à 10 mc, est celle que l'on a observée sur le système Au/Si où aucun déplacement n'est remarqué.

## III. LES PERTES D'ENERGIE D'ELECTRONS LENTS

La figure (V.4) représente la dérivée seconde des spectres de perte d'énergie d'une surface propre de GaAs (110) , recouverte d'une épaisseur d'or variant


Au_GaAs (110)
θ (mc)
0
1
2
6
10
20
200
23,4
19,9
21,3
16,3
10,4
5,9
3,6
× 0,25
d²N/dE²
30
20
10
0
Pertes d'énergie (eV)

de 0 à 200 mc. Les observations faites sur cette figure sont similaires à celle du système Cu/GaAs (110) :

— Persistance de la majorité des pics du substrat jusqu'à 10 mc

— Les plasmons de surface et de volume de GaAs sont encore visibles à 20 mc.

— Le pic situé à 3,6eV décroît jusqu'à 6 mc, puis il est masqué par un pic croissant vers 2,8 eV lors de recouvrements supérieurs , le pic situé à 5,9eV reste pratiquement constant, en amplitude et en position, quelque soit le recouvrement. Ces deux pics (2,8 eV et 5,3 eV) sont reconnus comme étant caractéristiques de l'or (réf V.1) , ces deux pics étant attribués à des transitions entre les deux maximum présents dans la densité d'états, correspondant aux électrons 5d de l'or, et le niveau de Fermi.

— A 200 mc, seules les structures de l'or sont observées.

## IV. SPECTROSCOPIE DE RENDEMENT DE PHOTOEMISSION

Les résultats du rendement de photoémission sont ici encore présentés en termes de densités effectives d'états pleins, lesquelles sont déduites des courbes de rendement en prenant la dérivée première par rapport à l'énergie des photons.

Les figures (V.5 et V.6) présentent un choix caractéristique de densités effectives d'états, obtenues après dépôt croissant d'or, sur des échantillons dopé n (figure V.5) ou p (figure V.6). De la même manière que pour le cuivre, les évolutions à faibles et hautes énergies de photons sont mises en évidence par des tracés semilogarithmique et linéaire.

De ces courbes, nous déduisons comme dans le cas du cuivre les évolutions des travaux de sortie $\varphi_n$ et $\varphi_p$ et celle de l'énergie d'ionisation $\Phi$. L'évaluation pour des recouvrements inférieurs à $10^{-2}$ mc de $\varphi_n$ n'est pas facilitée par la pente au seuil des dérivées trop

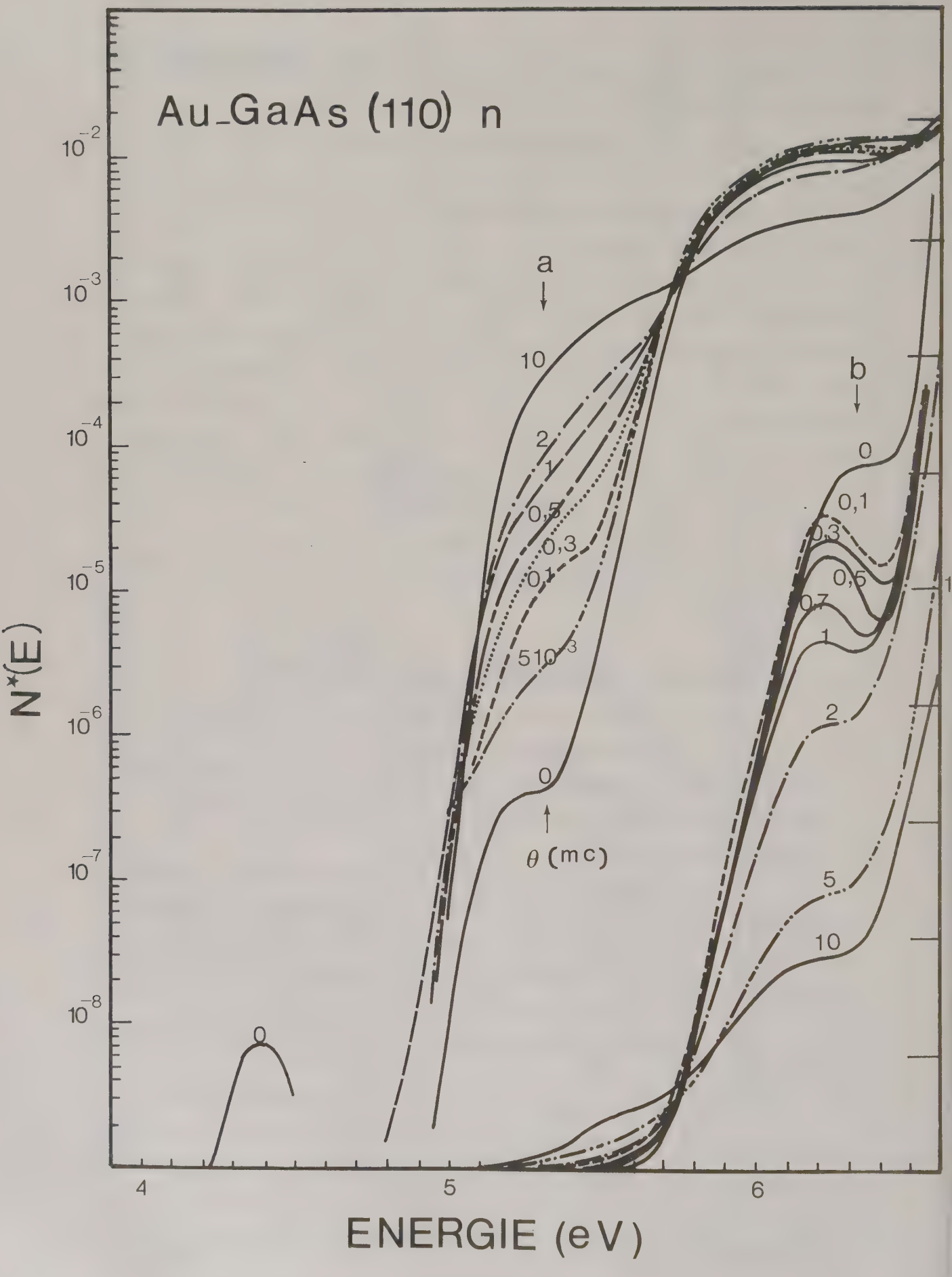

Au_GaAs (110) n
N*(E)
ENERGIE (eV)
θ (mc)
a
b
10
2
1
0,5
0,3
0,1
5 10⁻³
0
0,1
0,3
0,5
0,7
1
2
5
10
0
4
5
6

Figure V.5

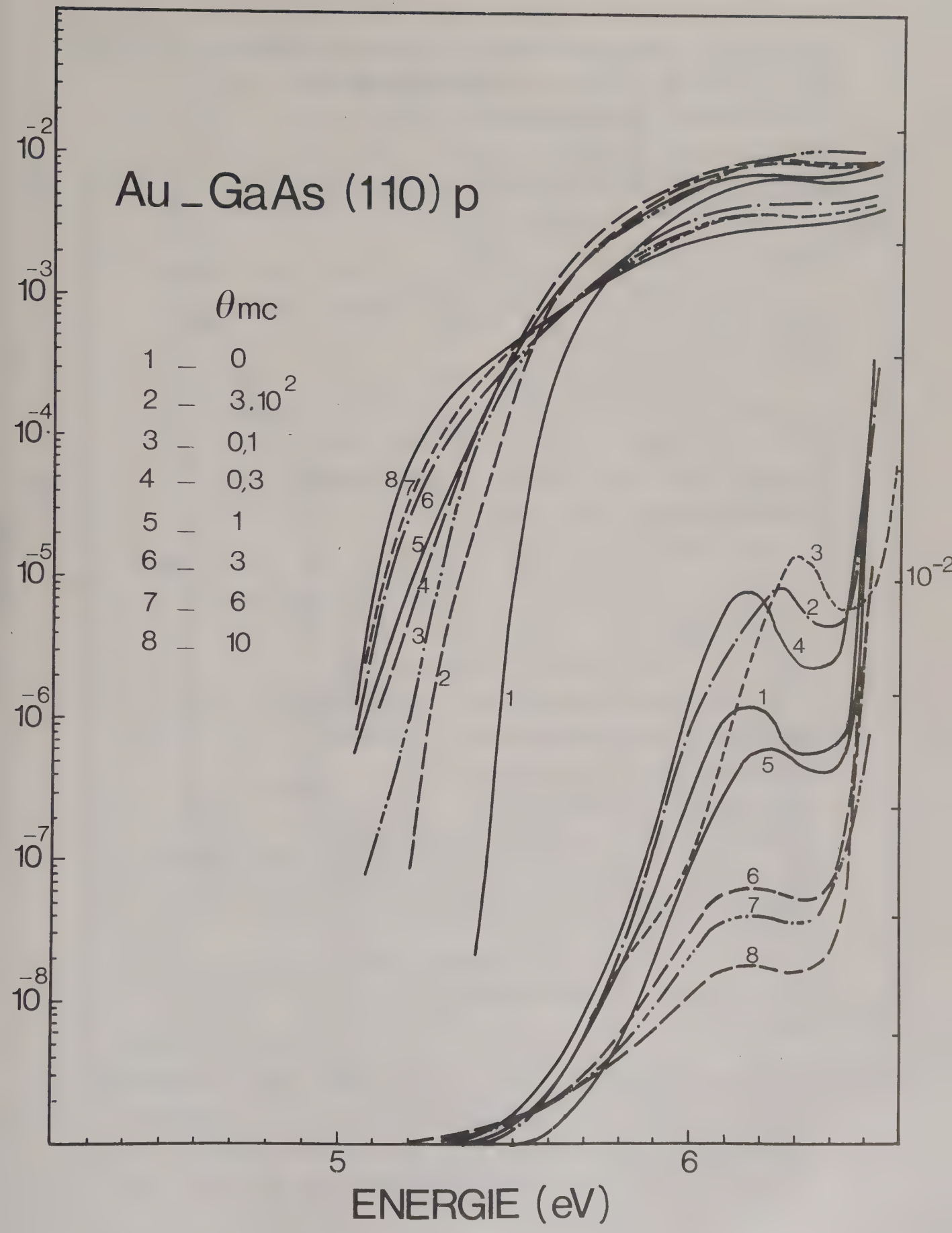

Au _ GaAs (110) p
θmc
1 _ 0
2 _ 3.10^2
3 _ 0,1
4 _ 0,3
5 _ 1
6 _ 3
7 _ 6
8 _ 10
10^-2
10^-3
10^-4
10^-5
10^-6
10^-7
10^-8
5
6
ENERGIE (eV)

Figure V.6

différente d'une pente kT. La forte contribution des états de la bande de valence associée à une forte courbure et à une densité d'états près du niveau de Fermi variable, empêchent une évaluation précise de $\varphi_p$. Les représentations de $\varphi_n$, $\varphi_p$, $\Phi$, sont données sur la figure (V.7).

. Sur le travail de sortie $\varphi_n$, on distingue trois étapes:

-Jusqu'à quelques $10^{-2}$mc, une rapide variation de $\varphi_n$, de sa valeur pour la surface propre vers environ 4,9 ± 0,1eV.

-Puis $\varphi_n$ se stabilise vers 5± 0,1 eV jusqu'à environ 1mc, pour rejoindre ensuite le travail de sortie de l'or soit 5,1eV. Ce dernier résultat est sensiblement plus élevé que des valeurs publiées dans la littérature, où l'on trouve (réf V.2) $\varphi_{Au}$= 4,9eV.

. Le travail de sortie type p $\varphi_p$ :

- Il commence à évoluer pour un recouvrement de quelques $10^{-2}$mc, pour se stabiliser vers $10^{-1}$mc à 5,15 ± 0,1eV.

- Vers 1mc $\varphi_p$ évolue vers $\varphi_n$.

. L'énergie d'ionisation $\Phi$ reste constante jusqu'à 2mc, puis l'évaluation cesse d'être significative (voir discussion dans le cas du cuivre).

La courbure de bandes serait de 1 ± 0,1eV sur un échantillon dopé n, pour un recouvrement de 1,5mc. Les courbes de densité d'états mettent principalement en évidence des évolutions différentes dans divers domaines spectraux:

- L'une dans le gap, marquée a sur la figure (V.5), montre une poussée d'états avec le recouvrement.

- L'autre, dans la bande de valence, marquée b sur la figure (V.5), désigne une forte décroissance qui s'accentue lors de dépôts successifs. Ce comportement n'est apparu que dans le cas de l'interface Cu/GaAs(110), alors qu'il ne l'avait pas été pour des

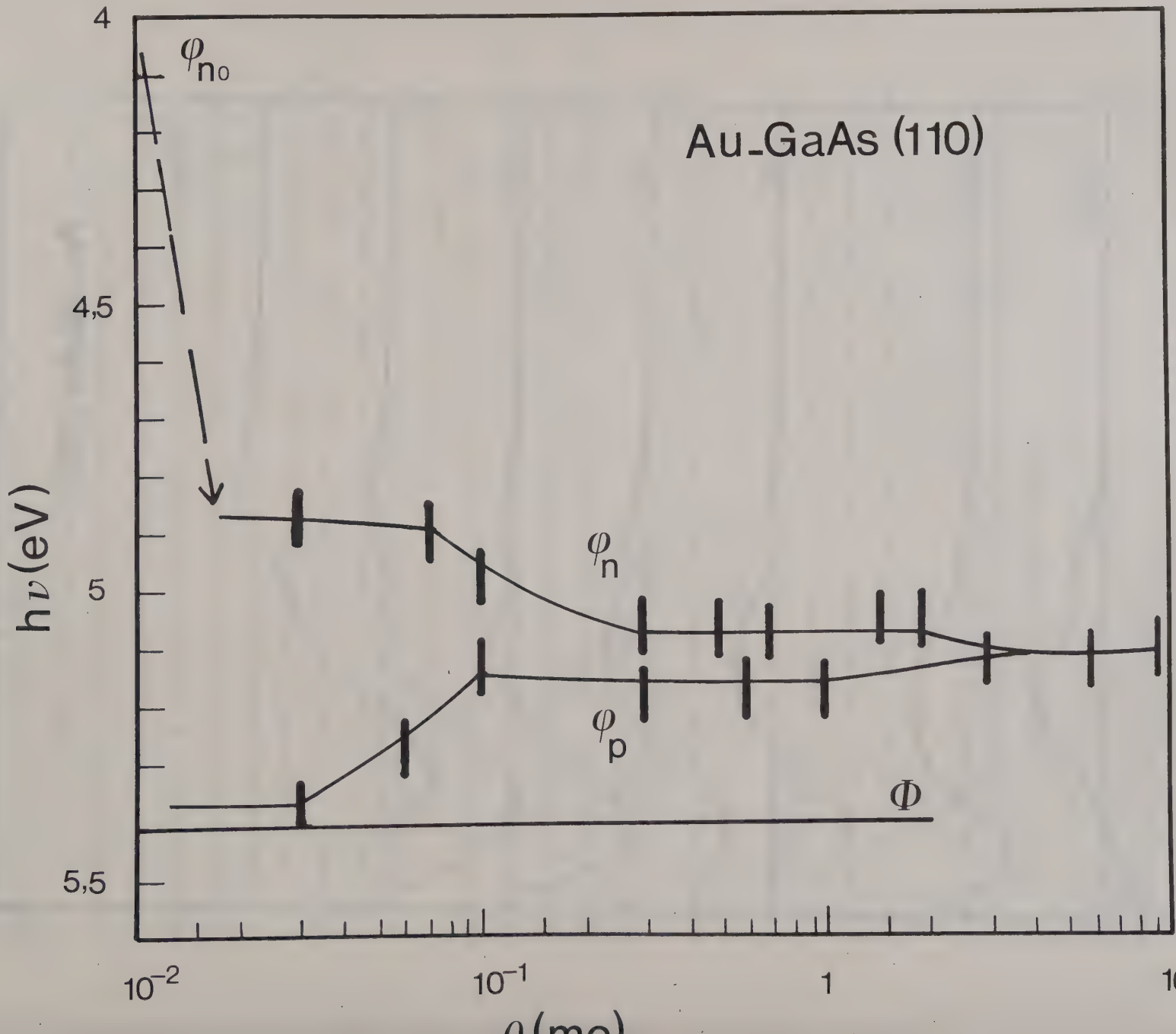

Au_GaAs (110)
$\varphi_{n0}$
$\varphi_n$
$\varphi_p$
$\Phi$
4
4,5
5
5,5
$h\nu$(eV)
$10^{-2}$
$10^{-1}$
1
10

Figure V.7

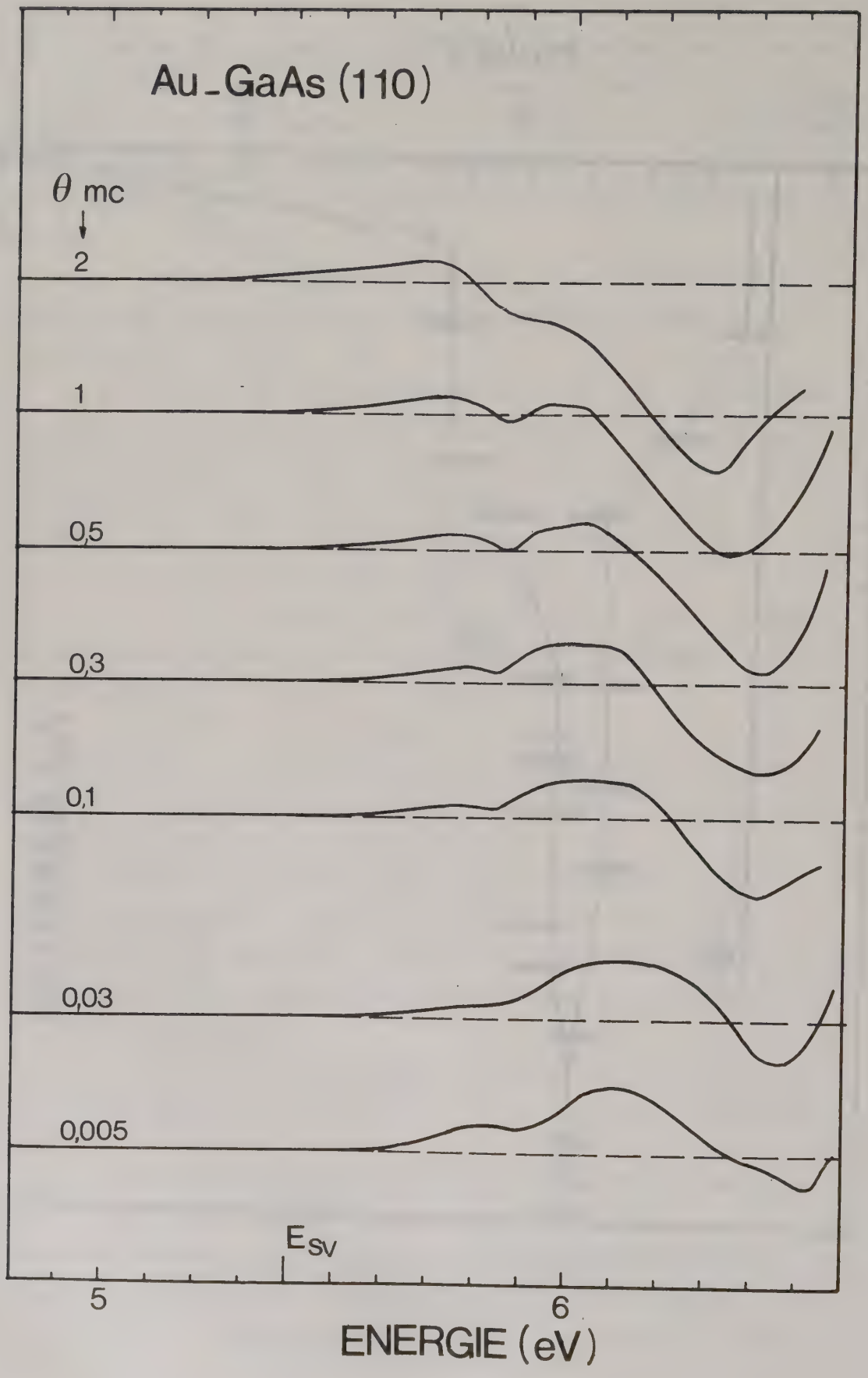



Figure V.8

métaux ou semiconducteurs donnant une interface abrupte, comme Ga, In, Ag ou Ge (réf V.3 à 6).

De même que pour le cuivre une meilleure mise en évidence de l'évolution des états électroniques est obtenue en soustrayant de chaque courbe la densité d'états correspondant à la surface propre. On obtient ainsi le spectre différence de la figure (V.8). On remarque sur cette figure :

— Une double structure (croissance et décroissance de la densité d'états), s'étalant de 5,7eV à 5,9eV, qui apparait dès les premiers recouvrements et semble rester constante jusqu'à environ 1 mc.

— Un accroissement de la densité d'états vers 6,1 eV qui progressivement disparaît dans la pente d'une forte décroissance située autour de 6,4eV. Cette dernière s'accentue avec le dépôt, proportionnellement plus rapidement avec la première mc. Elle se retrouve en (b) sur les courbes de densité d'états (figure V.5).

— Une poussée d'états vers 5,3 eV, pour les forts recouvrements (supérieurs à 2mc), qui correspond au (a) des courbes de densité d'états (figure V.5).

B. DISCUSSION

Pour interpréter les résultats expérimentaux, l'approche est la suivante : on considère les observations en D.E.L. et en rendement de photoémission pour les faibles recouvrements. On en déduit un modèle qui soit cohérent avec les résultats de l'Auger. On teste ce modèle sur les mesures de photoémission à plus fort recouvrement et sur les pertes d'énergie d'électrons lents.

I. DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS, SPECTROSCOPIE DE RENDEMENT DE PHOTOEMISSION.

La disparition progressive de la structure (1x1) de la surface propre, définitive au delà de 6mc, Indique :

— soit une croissance en ilôts

— soit la formation d'un alliage gardant la même périodicité superficielle que le GaAs.

Les deux phénomènes pouvant se succéder.

Considérons maintenant les résultats de la photoémission. Tout d'abord les évolutions des travaux de sortie $\varphi_n$ et $\varphi_p$ :

La rapide variation initiale de $\varphi_n$ est désormais une observation classique, qui ne dépend pas de la nature du dépôt. Comme dans le cas du cuivre (et d'autres métaux), elle est provoquée par l'apparition dans le gap d'une queue d'états accepteurs, qui peut être attribuée aux liaisons non satisfaites de gallium en surface (voir discussion du cuivre). De même, l'évolution de $\varphi_p$ est dûe à une poussée d'états donneurs à partir de la bande de valence vers la bande interdite.

Sur les courbes différences de la figure (V.8) :

— La double structure entre 5,7 et 5,9 ou 6 eV, est reconnue comme la conséquence d'un déplacement d'états liés à la surface (voir cuivre); elle semble achevée vers 0,5 mc et s'étale sur environ 0,3eV. Elle est la traduction d'une restructuration de la surface dont les effets ont été cités dans le chapitre précédent.

— L'importante décroissance des états dans la bande de valence traduit comme pour le cuivre une très forte interaction métal-substrat. Cette interaction pouvant être la conséquence de la formation d'un alliage à l'interface. Comme pour le cuivre, la décroissance plus lente de ces états, observée sur le type p, est la conséquence d'une courbure de bandes plus forte.

D'après les résultats de la D.E.L., cet alliage devrait conserver la périodicité superficielle du GaAs (110). L'analogie manifeste entre le cas de Au et celui du Cu conduit donc à envisager un modèle de formation d'interface similaire.

## II. SPECTROMETRIE AUGER

La décroissance quasi-exponentielle des pics du substrat laisse supposer, à première vue, un recouvrement uniforme de l'or. Cependant, les résultats analysés au § précédent ne permettent pas d'adopter un tel modèle. De plus, les résultats Auger sont eux mêmes en opposition avec un recouvrement uniforme.

— Les pics de l'or présentent une croissance trop lente (figure V.3).

— Les profondeurs d'échappement déduites de cette loi sur l'évolution de l'amplitude des pics du substrat à haute et basse énergie sont trop faibles.

Nous proposons donc, avec l'appui des résultats de la D.E.L. et du rendement de photoémission, un modèle d'alliage. Les déplacements énergétiques des pics de l'or basse énergie traduisent en général une interaction chimique , ce qui renforce l'hypothèse de l'alliage.

Nous avons testé ce modèle sur ordinateur, avec un ajustement des paramètres de la couche d'alliage en formation .

Les courbes obtenues sont présentées sur la figure (V.9) où les points et les croix correspondent aux résultats expérimentaux.

### Remarques

. Pour arriverà un bon accord entre courbe calculée et points expérimentaux pour l'or, il a été nécessaire de déplacer la courbe calculée de -6% en ordonnée ; ceci indique que l'alliage implique une légère pénétration des atomes d'or

. Pour les atomes As et Ga du substrat, on constate un accord relativement mauvais entre les courbes calculées et les résultats expérimentaux. Ce phénomène peut avoir deux origines :

— L'une est que l'intervention des atomes d'or repousse vers l'exterieur les atomes de Gallium, renforçant

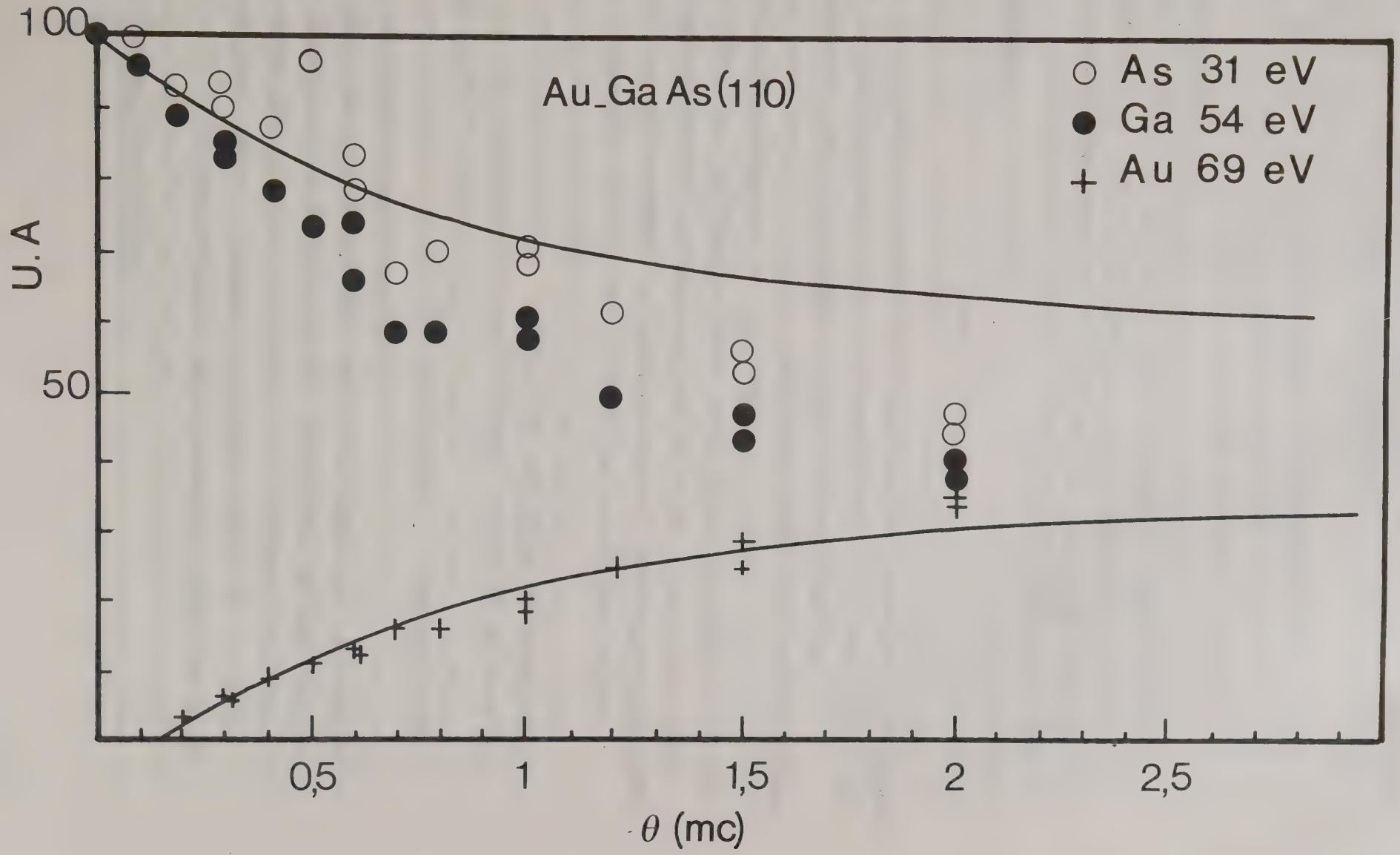



Figure V.9

ainsi l'effet de la restructuration.

— L'autre est que, dans les processus Auger observés sur les atomes du substrat, les transitions font intervenir des électrons de la bande de valence (As) ou de niveau d(Ga); Or ces électrons sont, d'après les courbes densité, fortement perturbés par l'arrivée d'atomes d'or. Il n'est alors pas exclu que la transition Auger étudiée ait une probabilité décroissante, lors de dépôts croissants, de s'effectuer. Pour leur part, les pics de l'or font intervenir des électrons de la bande de valence qui, s'ils sont perturbés par une liaison, le sont dès le début : leur environnement électronique ne varie pas lors des premiers recouvrements. Ceci expliquerait une décroissance plus rapide des pics expérimentaux du substrat. De plus, cette approche aboutit à une décroissance plus lente du signal Ga (bande d) par rapport au signal As (bande de valence).

Le meilleur accord obtenu correspond à un composé formé de 40% Au, 60% GaAs, son épaisseur fait intervenir environ 1mc d'Au soit 3/2 mc de GaAs. Les résultats de la DEL imposent que cet alliage respecte la maille de surface (1x1) du substrat. Ceci est compatible avec la composition d'alliage proposée ci-dessus. En effet, on peut concevoir aisément différents modèles où 2 atomes d'or s'associent à une maille du substrat.

Après formation de cette première couche d'alliage ordonnée les deux modèles possibles ont été testés pour la suite du dépôt :

— Recouvrement uniforme de l'or

— Croissance en ilôts de l'or.

L'évolution trop lente des pics de l'or nous fait exclure le recouvrement uniforme. Cependant, un recouvrement en ilôts tel qu'il a été choisi (figure V.10)

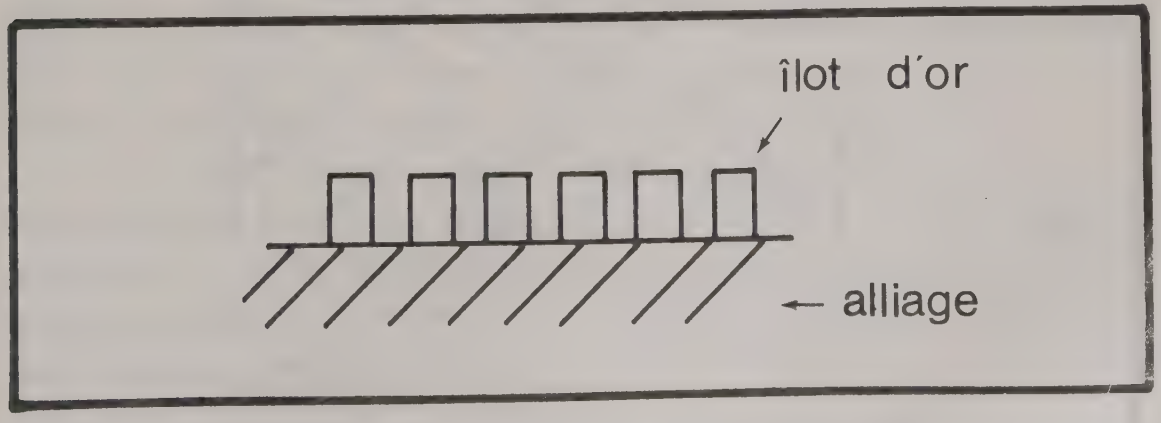



Figure V.10

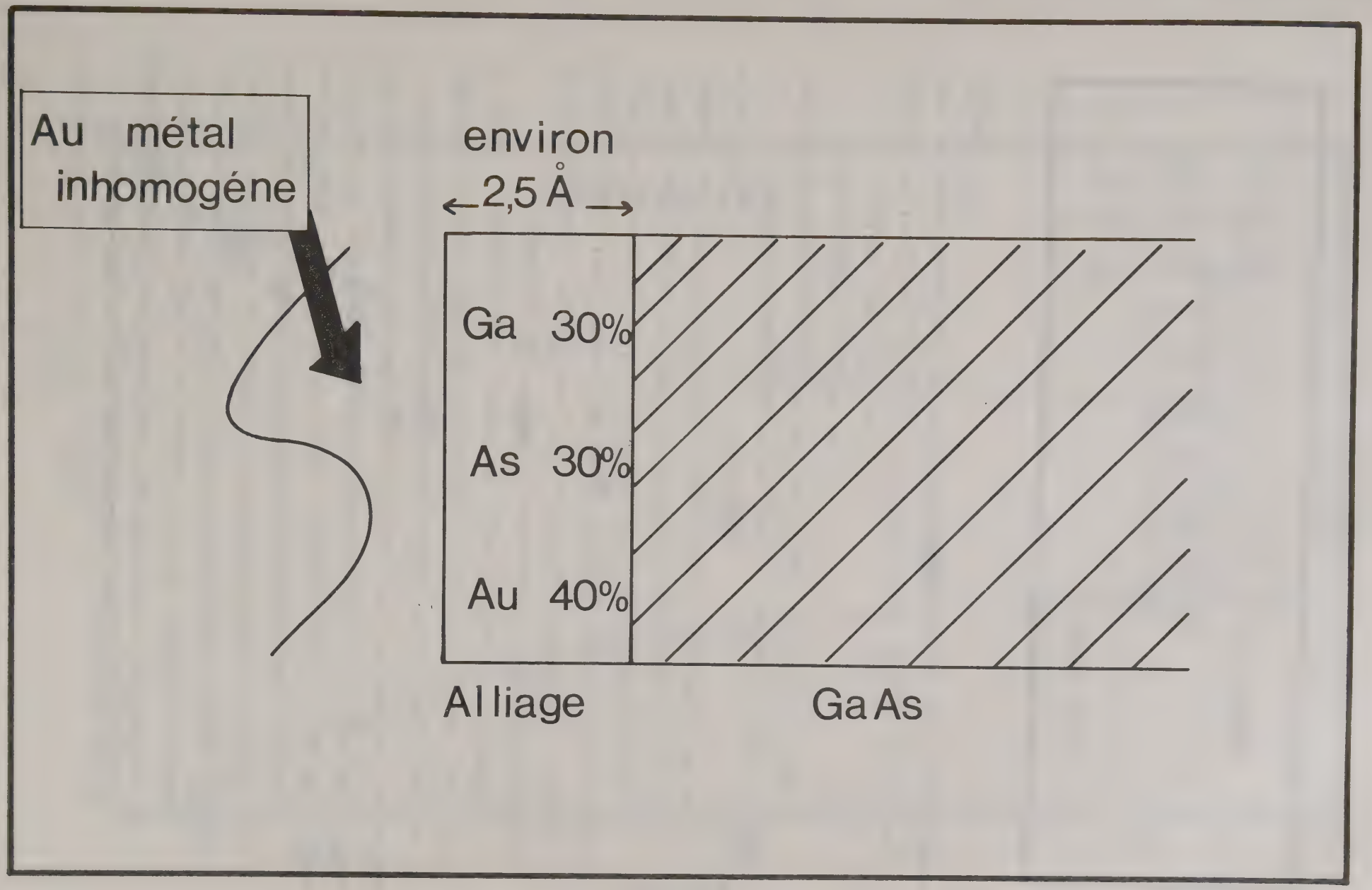

Au métal
inhomogéne
environ
2,5 Å
Ga 30%
As 30%
Au 40%
Al liage
Ga As

Figure V.11

semble trop simple et correspond à une décroissance des pics du substrat trop faible.
La construction d'un modèle plus approprié nécessiterait l'emploi d'un trop grand nombre de paramètres, et de ce fait, rendrait le résultat ainsi calculé peu significatif.

En considérant, comme pour l'alliage, que la décroissance du signal substrat est accélérée, alors le modèle qui reproduit le mieux l'ensemble des variations observées au-delà d'1 mc, est celui d'une croissance en ilôts larges (flaques) de l'or. Ces ilôts s'élargissant et s'épaississantavec les dépôts successifs, jusqu'à pratiquement recouvrir l'alliage à partir d'environ 6mc, sans que la couche devienne vite uniforme au-delà.
On constate sur la figure (V.8) que les densités d'états évoluent proportionnellement moins vite, à partir d'environ 2 mc. Ceci s'accorde avec ce modèle proposé, de même que les résultats de P.E.E.L. En effet, ces dernières montrent d'abord une disparition lente du substrat, qui corrobore le modèle de l'alliage, puis, une prépondérance de l'or qui apparaît vers 6 mc (poussée du pic à 2,8 eV) associée à une décroissance de la contribution du substrat, en accord avec une croissance en ilôts larges de l'or.
Enfin, la disparition du diagramme (1x1) de la surface propre, persistant en D.E.L. jusqu'à 6 mc, confirme ce modèle.

En conclusion, l'évaporation à température ambiante et sous ultra-vide, d'atomes d'or sur une surface propre de GaAs (110) donne naissance à une couche d'alliage impliquant 1 mc d'Au, suivi d'une croissance de cristallites d'or métalliques en ilôts larges qui vont recouvrir la couche d'alliage vers 6 mc (figure V.11).

La formation de l'interface Au/GaAs (110) à température ambiante apparait,du point de vue technique, similaire à celle obtenue sur l'interface Cu/GaAs (110) et reste nettement différente de celle sur Ag/GaAs (110) (ou d'autres interfaces).

Ceci met en évidence que la nature d'une interface ne saurait être liée qu'aux seules structures électroniques ou diamètres atomiques de l'adsorbat.
D'autres facteurs entrent en jeu tels que, en l'occurence les positions des niveaux d des atomes évaporés . Ici la bande de l'or se trouve à 2,5 ± 0,5 eV, celle du cuivre à 1,6 ± 0,4 eV, celle de l'argent à 3,3 ± 0,3 eV. La proximité relative des bandes d de l'or et du cuivre explique peut-être une plus grande intéraction électronique de ces métaux avec le GaAs, et l'effet d'alliage bidimensionnel qui est observé dans ces deux cas.

Bibliographie

Nous allons comparer nos résultats aux travaux publiés par d'autres auteurs.
SPICER, LINDAU, SU. Ont étudié l'interface au moyen de L'U.P.S. (spectroscopie de photoémission U-V) et de SXPS (spectroscopie de photoémission de rayons X en surface). Les variations du niveau de Fermi en surface sont mesurées par rapport à un niveau de coeur du GaAs, supposé fixe par rapport au sommet de bande de valence. Les énergies de photons utilisées pour suivre les différents pics varient de 165 eV (coeur) à 28 eV ou 21 eV (pour suivre les évolutions sous le sommet de la bande de valence), les profondeurs d'échappement associées sont respectivement de 10 et 20 Å.

Par cette méthode (SXPS), est calculée la courbure de bandes en surface. Les premières valeurs proposées partent de 0,9eV (Réf V.7) puis 1,1 eV (réf V.8) et 1,3eV (réf V.9) dans les publications les plus récentes. (1,3eV correspondant à une véritable inversion en surface). Cette courbure de bandes a d'abord été attribuée à la présence de défauts à la surface, puis à des états accepteurs introduits par le métal, ces derniers estompant ceux (éventuels) dûs aux défauts.

Leur approche de l'interface a primitivement été celle d'un composé ou d'un alliage, avec l'observation en U.P.S. d'un déplacement du pic 5d de l'or, puis dans un article ultérieur, ils ont conclu à un mouvement en inters-

ticiel de l'or dans le GaAs, accompagné d'une pénétration de l'or. Cette insertion serait responsable de la création d'états accepteurs près du sommet de la bande de valence. Ils ont comme nous observé la variation rapide de $\varphi_n$, pour les faibles recouvrements, et attribuent ce phénomène à la création de défauts. Cette notion de défauts est tellement floue quant à leur valeur, qu'elle peut très bien s'appliquer à une reconstruction. La pénétration de l'or dans le GaAs qu'ils considèrent comme la cause de la variation de $\varphi_n$ n'est pas incompatible avec la formation d'un alliage (que nous proposons). Effectivement les atomes d'or, pour former ce composé, vont pénétrer dans le substrat sur 1 ou 2 mc.

Leur interprétation de la valeur de la hauteur de courbure de bandes n'est pas la nôtre, mais le niveau de Fermi calculé dans leur cas, est en fait une valeur moyenne du niveau de Fermi en surface (surtout quand celle-ci est inhomogène), alors que nous observons (voir discussion chapitre 4) le niveau de Fermi minimum de la surface. Ces différences de détermination peuvent introduire des variations de 0,2eV, non négligeables, qui expliquent le désaccord apparent dans les hauteurs de courbure de bandes.

BARRET, CHEKIR ont mis au point une technique d'étude des propriétés électroniques d'interface sur structures métal-semiconducteurs (réf V.10). Par cette méthode, ils ont étudié l'interface Au/GaAs (110), (réf V.11) avec 3000 Å d'Au . Ils trouvent alors une hauteur de barrière, pour le type n, $\varphi_{Bn} = 0,98$ eV . Après un vieillissement de trois mois, elle serait de 0,88 eV. Compte tenu des différences entre leur technique et la nôtre, l'accord est relativement bon, ce qui tend à montrer que la formation de la barrière serait accomplie dès 1,5 mc.

Leur technique permet d'autre part, de détecter d'éventuels états vides, au-dessus du niveau de Fermi. Ils ont ainsi trouvé trois types d'états :

— en-dessous de $E_C$ - 0,65 eV
— entre $E_C$ - 0,65 eV et $E_C$ - 0,3 eV
— au-delà de $E_C$ - 0,4 eV

L'existence de tels états est satisfaisante car elle permet, entre autre, d'expliquer l'évolution et le blocage de $\varphi_n$ par des états accepteurs.

# CHAPITRE 6

## EFFETS DU RECUIT SUR LES INTERFACES Cu/GaAs(110), Au/GaAs(110)

Les recuits d'interfaces métal-semiconducteurs peuvent accélérer l'approche d'un équilibre et changer les structures chimiques et électroniques. Leur étude complète donc celle de l'interface formée à température ambiante. Elle a été menée sur des échantillons dopés n, dans les mêmes conditions de vide et avec les mêmes techniques de caractérisation que les études précédentes: Une étude de la surface propre en spectroscopie de photoémission, en Auger, parfois en D.E.L, a précédé toute évaporation . Nous avons en général déposé 0,5mc de métal, puis étudié à nouveau par les mêmes techniques que précédemment la surface. Nous avons ensuite procédé au recuit, le premier étant à100°C, le dernier à 400°C ou 500°C. Ces recuits ont été faits dans le four à évaporation, chacun durant environ 20 minutes, ce qui correspond en fait à 10 minutes à la température désirée. Après chaque recuits, les caractérisations habituelles ont été réalisées avec dans l'ordre: photoémission, Auger, D.E.L.
Un chauffage initial de la surface propre , à 300°C, n'a pas modifié les résultats obtenus après recuit.

### A. RESULTATS

#### I D.E.L

Pour les deux systèmes, l'évolution est la même, soit une persistance nette du diagramme (1x1) de la surface propre.

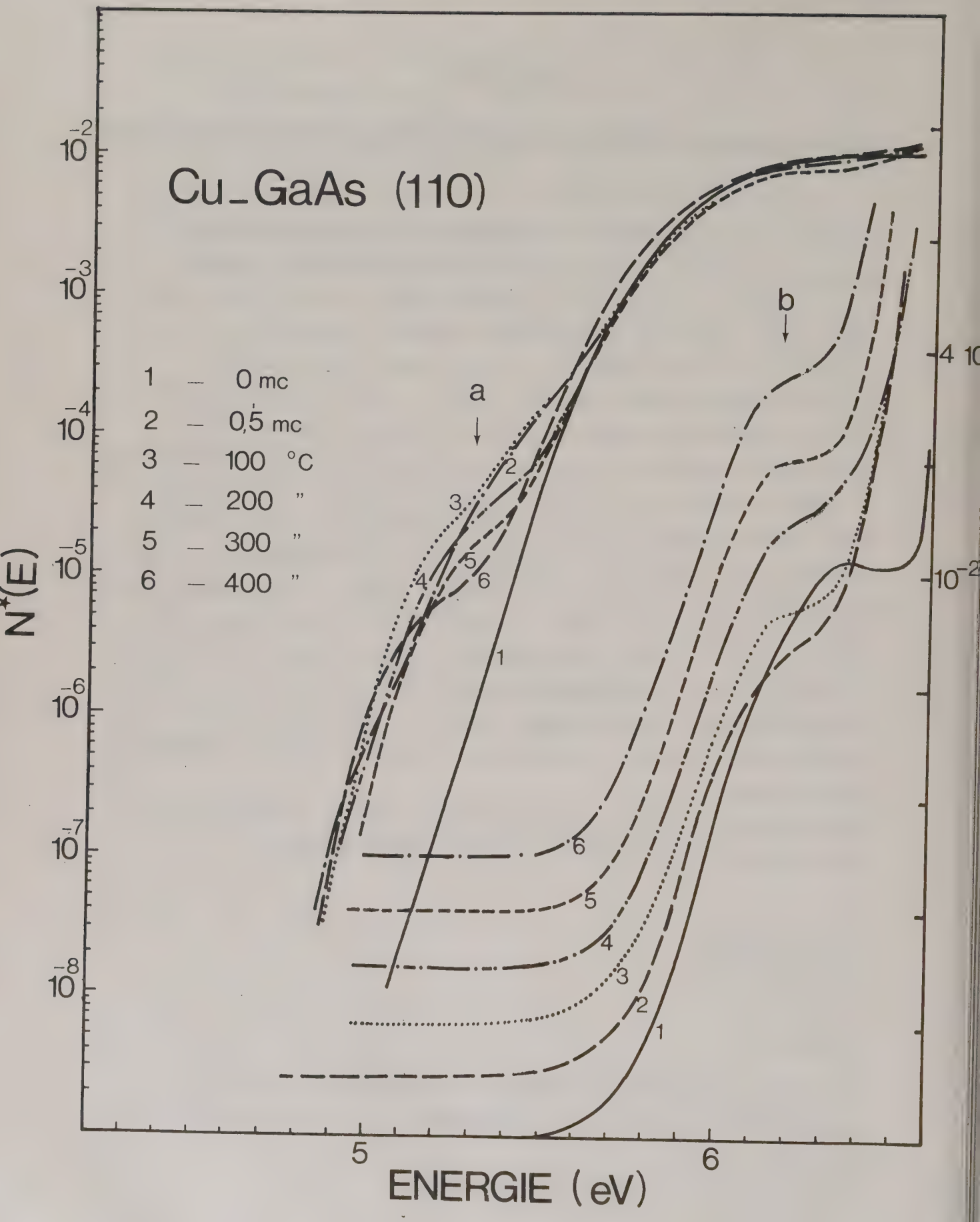

Cu_GaAs (110)
1 — 0 mc
2 — 0,5 mc
3 — 100 °C
4 — 200 "
5 — 300 "
6 — 400 "
a
b
N*(E)
ENERGIE (eV)
5
6

Figure VI.1

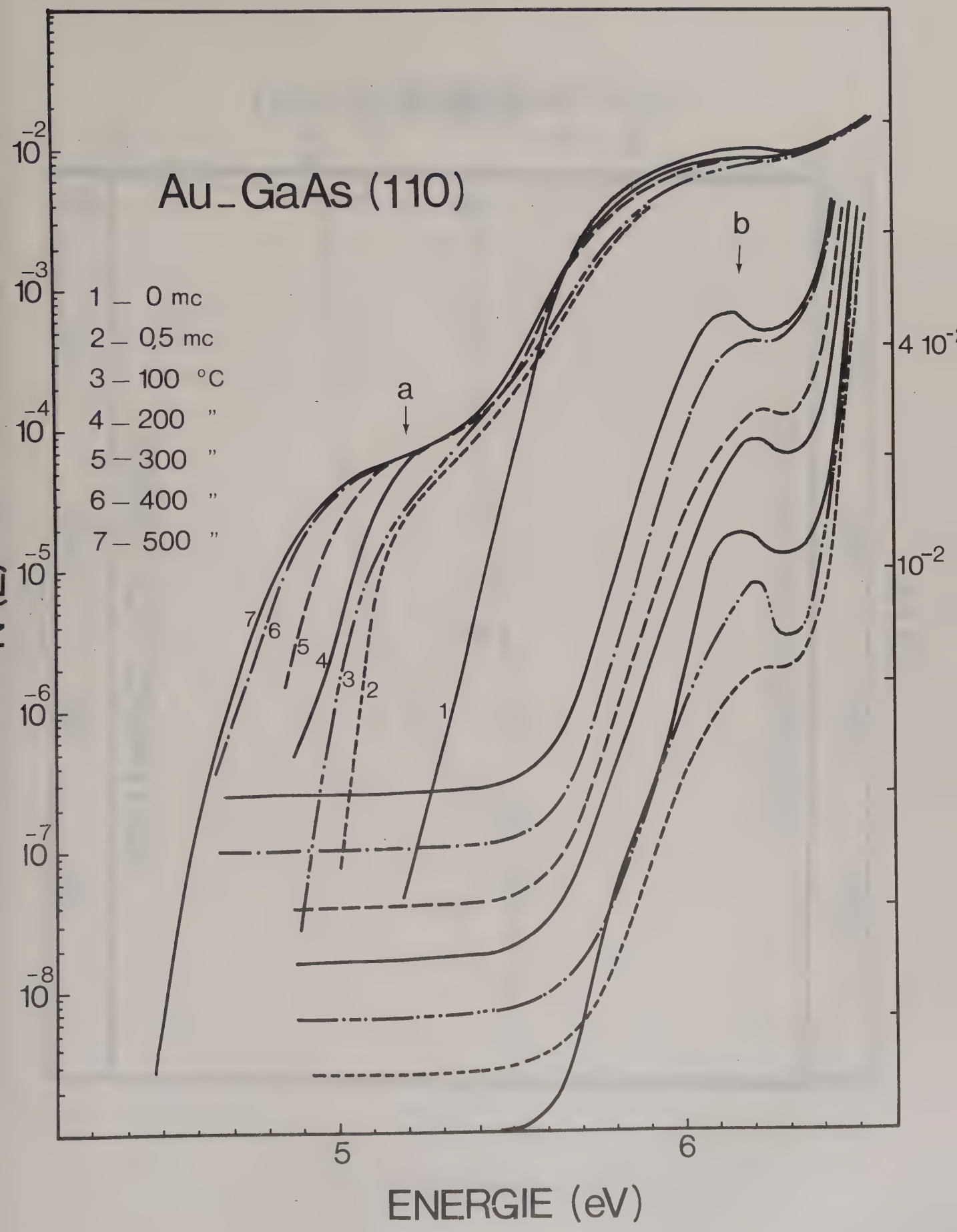

Au_GaAs (110)
1 _ 0 mc
2 _ 0,5 mc
3 _ 100 °C
4 _ 200 "
5 _ 300 "
6 _ 400 "
7 _ 500 "
a
b
1
2
3
4
5
6
7
10^-2
10^-3
10^-4
10^-5
10^-6
10^-7
10^-8
4 10^-2
10^-2
5
6
ENERGIE (eV)

Figure VI.2

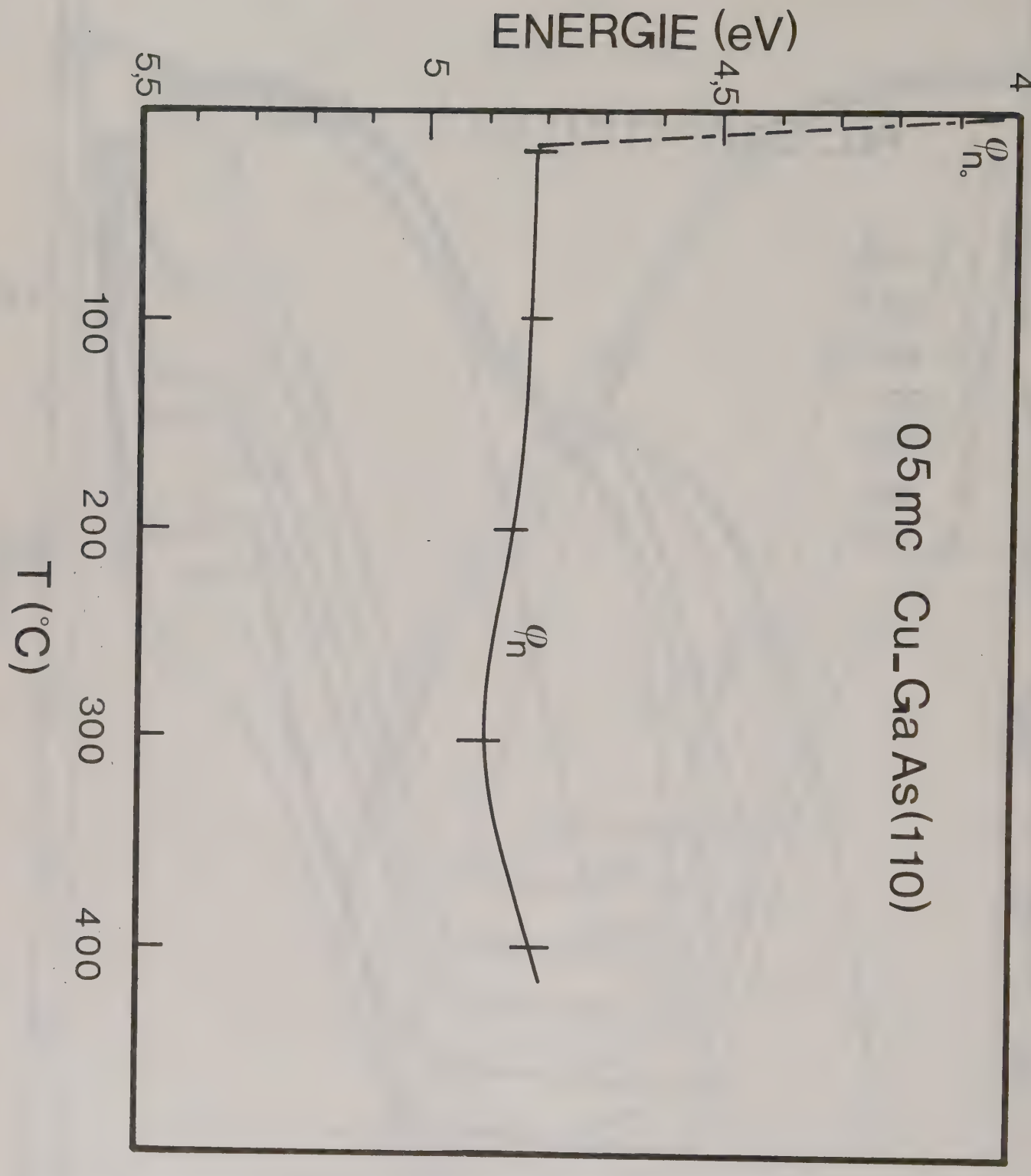
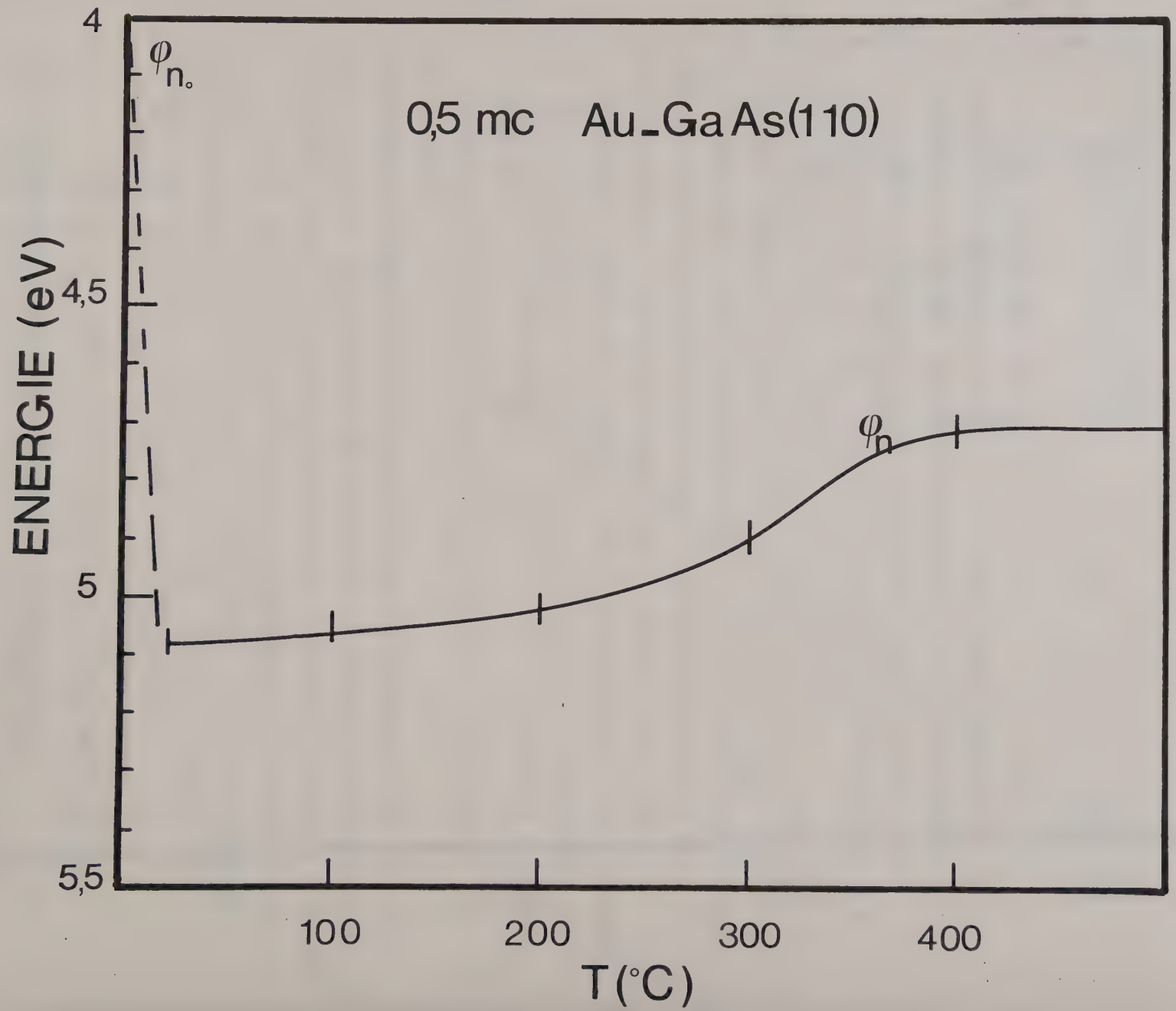

ENERGIE (eV)
5,5
5
4,5
4
$\varphi_{n_o}$
$\varphi_n$
05mc Cu_GaAs(110)
100
200
300
400
T (°C)

Figure VI.3


0,5 mc Au_GaAs(110)
ENERGIE (eV)
4
4,5
5
5,5
$\varphi_{n_o}$
$\varphi_n$
100
200
300
400
T(°C)

## II. SPECTROSCOPIE DE RENDEMENT DE PHOTOEMISSION

Les spectres de densité d'états occupés sont présentés sur la figure (VI.1) pour Cu/GaAs (110) et figure (VI.2) pour l'interface Au/GaAs (110).
Sur ces courbes, on remarque pour le système Cu/GaAs une diminution d'états aux énergies marquées (a), par contre, à la même énergie, on observe une augmentation d'états pour Au/GaAs. Pour les hautes énergies de photons, la perte d'états dans le haut de la bande de valence, marquée (b), observée à température ambiante, s'atténue progressivement avec la température.
L'énergie d'ionisation ne semble pas (ou peu) varier avec les recuits.
A l'aide des mêmes méthodes que pour les interfaces à température ambiante, on déduit de ces courbes les évolutions des travaux de sortie $\varphi_n$. Ceux ci sont présentés sur les figures (VI.3 et VI.4) respectivement pour le cuivre et l'or.
Les évolutions de $\varphi_n$ ne sont pas les mêmes pour ces deux systèmes. En effet, dans le cas de l'or, on observe nettement une décroissance de $\varphi_n$, puis un blocage vers 400°C, c'est à dire un abaissement de la courbure de bandes sur type n (en supposant l'énergie d'ionisation $\Phi$ constante).
Dans le cas du cuivre, les premiers recuits provoquent une croissance (inférieure à 0,1eV) de $\varphi_n$, c'est à dire une augmentation de la courbure de bandes, puis vers 400°C, le travail de sortie diminue, il y a donc une diminution de la courbure de bandes.

## III. SPECTROMETRIE AUGER

Sur les figures (VI.5 et VI.6) sont montrées les évolutions avec la température des pics Auger basse énergie, respectivement pour le cuivre et l'or. Pour les pics du substrat, nous avons présenté: $I(T)/I_{Omc}$, pour les métaux:

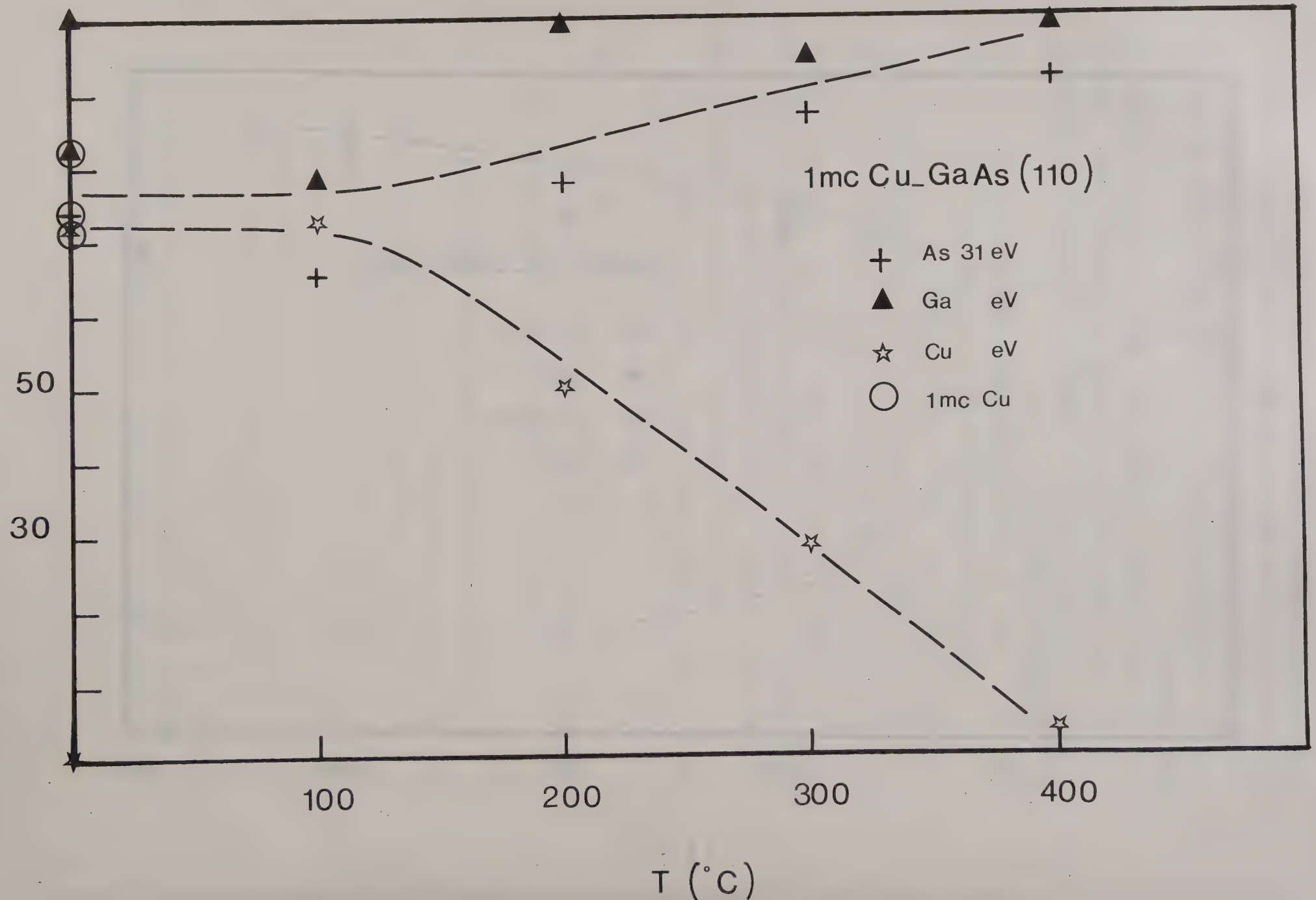



Figure VI.5

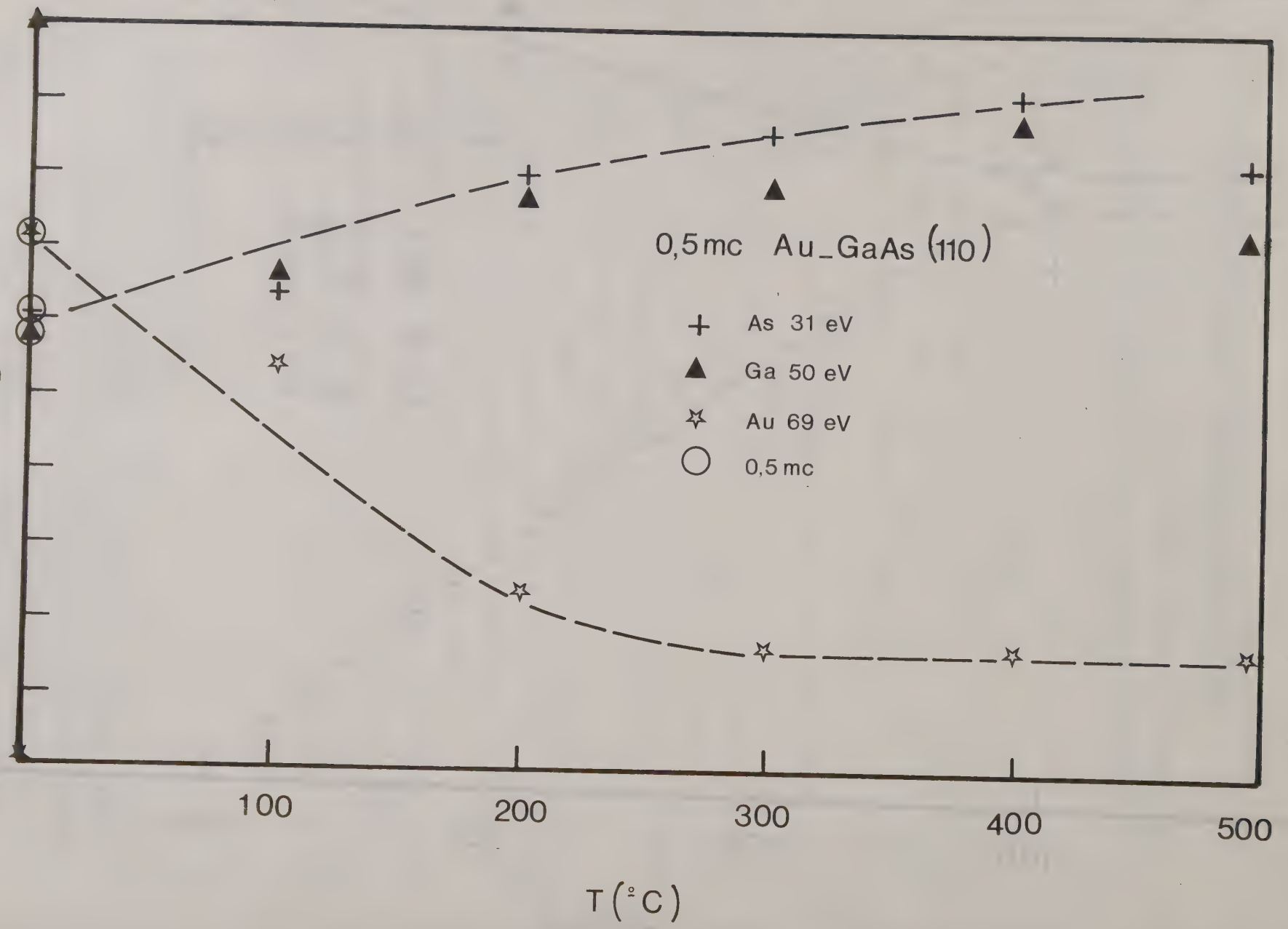

0,5mc Au_GaAs (110)
As 31 eV
Ga 50 eV
Au 69 eV
0,5 mc
50
30
100
200
300
400
500
T (°C)

Figure VI.6

I(T). Où I(T) est l'intensité du pic Auger à la température T. Ici encore, les comportements sont différents. On remarque dans le cas de l'or :

— Une nette décroissance du pic Au(69eV) jusqu'à 300°C puis une stabilisation à environ 20% de sa valeur initiale.

— Une augmentation des pics du substrat jusqu'à un recuit de l'ordre de 300°C puis une stabilisation.

— Les pics à hautes énergies restent constants .

Pour le cuivre, on distingue

— Une première étape sans fortes variations, jusqu'à 100°C.

— Une nette décroissance du pic Cu(58 ), qui n'est plus observable après recuit à 400°C.

— Le pic haute énergie du cuivre diminue mais reste visible.

— Les pics basses énergies du substrat augmentent jusqu'à 400°C, avec le gallium au dessus de l'Arsenic.

— Les pics hautes énergies du substrat restent constants.

Sur ces deux systèmes, aucun déplacement chimique de pic n'est apparu. Au contraire, nous avons procédé au recuit d'une forte épaisseur d'or et nous avons alors observé un déplacement des pics basses énergies de l'or.

Des recuits successifs ont été menés, aux mêmes températures, sur les 2 systèmes. On n'observe aucune variations pour le système Au/GaAs. Pour l'interface Cu/GaAs :

— Le pic Cu(58eV) continue à décroître

— ceux du substrat restent constants

B. INTERFACE Cu/GaAs(110)

Pour un recuit à température inférieure ou égale à 100°C, on n'observe pas de grands changements dans l'évolution des pics Auger, ni de fortes variations dans la densité électronique.

Pour des recuits supérieurs, le signal Auger basse énergie du cuivre tend progressivement à disparaître, ce phénomène est caractéristique d'une diffusion du cuivre dans le substrat. En considérant qu'après un recuit de 20 minutes à

400°C le signal haute énergie du cuivre est encore observable, on peut déterminer dans ces conditions une profondeur de diffusion de l'ordre de 20 Å. Les expériences faites, après recuits successifs à une même température montrent une décroissance du signal cuivre, la diffusion dépend donc de la température et du temps.

Cette diffusion induit une transformation sur les états électroniques, qui ne sont plus ceux du GaAs ni ceux de l'interface Cu/GaAs. On remarque après des recuits à des températures supérieures à 100°C, une diminution d'états marquée (a) sur la figure (VI.1), qui ne semble pas affecter le travail de sortie; ce dernier vaut (4,7 ± 0,1)eV.

C. INTERFACE Au/GaAs (110)

L'évolution des pics Auger met en évidence deux étapes :
la première, jusqu'à 300°C, montre une diffusion de l'or dans le substrat, les différents pics de l'or restant visibles.
la deuxième : une stabilisation.
Cette stabilité des pics Auger pour T≥300°C permet d'interpréter la première étape par la formation d'un alliage de plus faible concentration en Au.

En spectroscopie de rendement de photoémission cette première évolution s'accompagne d'une part d'une nette évolution du niveau de Fermi vers la bande de conduction, induite par une poussée d'états donneurs marquée a sur la figure (VI.2), d'autre part par la diminution des pertes d'états dans la bande de valence, marquée b sur la figure (VI.2)

La stabilisation observée en Auger est visible sur les courbes de densité d'états, où en effet on ne note comme changement "que" l'évolution du travail de sortie, qui ne concerne que des densités d'états très faibles dans la bande interdite, qui se bloque vers 400°C.

Les effets de dilutions observés après recuits pour chacun des systèmes sont donc différents, figure (VI.3)

— Pénétration des atomes d'or, tout en conservant le caractère alliage mais de concentration plus faible en or.

— Diffusion désordonnée des atomes métalliques de cuivre dont la concentration dans le substrat varie avec la profondeur, la température et le temps de recuit .

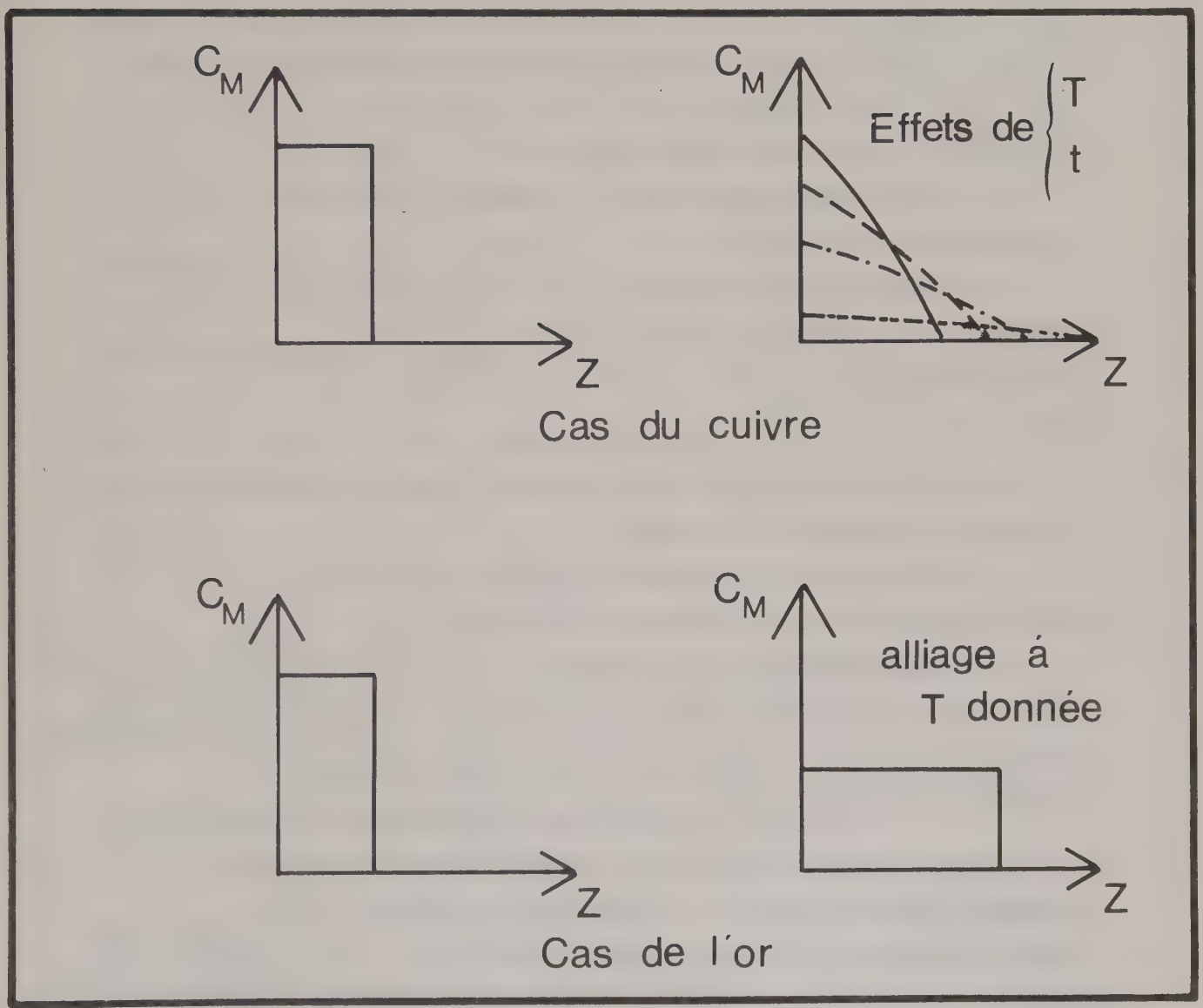



Figure VI.7

Bibliographie (elle ne porte que sur le système Au/GaAs)

SPICER, LINDAU, SU (réf V.8), ont évaporé par MBE, 0,2 mc d'Au sur un échantillon de GaAs clivé. Ils ont ensuite procédé à des recuits de 5 à 10 minutes, à des températures variant de 100°C à 500°C. Leurs techniques expérimentales sont : l'UPS et l'XPS.
L'évolution du niveau de Fermi type n est déduite de leurs résultats expérimentaux.
Ces auteurs observent deux étapes :

— une décroissance de $\varepsilon_f$ vers la bande de valence jusqu'à environ 200°C.

— une décroissance de $\varepsilon_f$ vers la bande de conduction avec une "relative" saturation vers 400°C.

Afin d'interpréter leurs résultats, ils ont suggéré trois processus possibles :

— la formation d'ilôts d'Au

— une diffusion rapide de Au, trop profondément pour gouverner le niveau de Fermi.

— une disparition des défauts par recuit.

Ces trois modèles pouvant se combiner.

Toujours sur la surface (110) du GaAs, BARRET et CHEKIR (réf V.II) ont étudié par caractérisations électriques, les recuits de l'interface Au/GaAs. Ils ont trouvé une décroissance de $\varphi_{Bn}$ de 0,14eV, après 2h30 de recuit à 200°C.

Avant de conclure, en comparant ces résultats aux nôtres, nous allons citer quelques uns des résultats obtenus après recuit de l'interface Au/GaAs (100) .
SINHA et POATES (réf VI.1) ont évaporé sur une surface (100) de GaAs , 3000 Å d'Au (soit environ 1000 mc). Ils ont chauffé ce substrat à l'air, pendant 2 h, à 350° C ou 250°C. Ils ont mesuré la caractéristique I(V) de cette diode, et sa variation avec le recuit. L'absence d'une région de recombinaison, après recuit, est associée à une réduction de la barrière , de 0,9eV à 0,6 eV.
Par diffusion Rutherford (particules incidentes :

$^4He^+$ de 2MeV), en comparant les spectres obtenus après et avant recuit, ils ont conclu à :

— Une diffusion de Au dans GaAs, de 1500 Å.

— Une accumulation de Ga

ANDERSON et SVENSSON (réf VI.2) ont évaporé de l'or sur une surface de GaAs (001), préparée par épitaxie par jet molélaire, avec excès d'As. Les dépôts sont généralement inférieurs à la mc et se font sur un substrat chauffé à 200°C. L'interface a été étudiée par spectrométrie Auger et RHEED: (diffraction d'électrons rasants de haute énergie). L'Auger a permis de constater l'excès constant d'As par rapport à Ga, ainsi qu'une pénétration, à une profondeur supérieure à la profondeur d'échappement des électrons Auger, de l'or, pour les premiers recouvrements.
Ils ont remarqué qu'après un vieillissement d'environ 1h, les pics du substrat croissent et celui de l'or diminu. Ils ont alors conclu à une interdiffusion de l'or.
ROBINSON (réf VI.3) a évaporé environ 30 mc d'Au sur un échantillon de GaAs (100). L'interface a subi des recuits variables en températures et en temps, respectivement jusqu'à 400°C et pendant 16h (maximum).
L'analyse de l'interface a été principalement menée par spectroscopie Auger et par les caractéristiques I(V) de la diode ainsi formée. Leurs résultats sont

— Une décroissance de la courbure de bandes qui passe de 0,82 eV (avant recuit) à environ 0,65eV.

— Une accumulation d'As et de Ga sur la surface.

Une comparaison directe entre ces études sur la face (100) et la nôtre doit rester prudente du fait de la trop grande différence de stoechiométrie de ces deux surfaces. Cependant, les conclusions de ces études, ainsi que celles des études sur la face (110), se ramènent en partie à une pénétration de l'or dans GaAs, en accord avec la première étape de notre modèle.

D'autre part, ces publications ont généralement montré une décroissance de la courbure de bandes avec les

recuits successifs sur l'échantillon de type n, évolution comparable à celle que nous avons observée.

Tous ces résultats peuvent s'interpréter par la formation d'un alliage.

Nous pouvons alors conclure cette partie, en soulignant une relative similitude de comportement de l'or sur GaAs à chaud, quels que soient la face cristalline et le degré de perfection de la surface initiale.

# CONCLUSION

L'étude de la formation des interfaces Cu-GaAs (110) et Au-GaAs (110) qui est présentée ici montre que le processus mis en jeu dans les deux cas suit le comportement général de formation d'une interface métal-semiconducteur par dépôt sous vide, dans lequel on distingue deux étapes en fonction du recouvrement métallique $\theta_M$. Tout d'abord à des recouvrements typiquement inférieurs à , ou de l'ordre de la monocouche, les atomes déposés se comportent comme des impuretés adsorbées à la surface du semiconducteur. Ensuite au-delà de la monocouche, le caractère métallique du dépot commence à se manifester.

Dans le cas particulier d'un substrat de GaAs (110), la première étape elle-même se décompose en deux.

Le processus résultant, alors en trois stades, est le suivant :

— Pour un dépôt $\Theta_M<0,1$mc, une relaxation de la surface du semiconducteur provoque l'apparition d'états accepteurs dans le gap et donc la formation d'une barrière en surface sur les échantillons de type n.

— Pour une recouvrement de l'ordre de la mc, on observe les interactions métal-semiconducteur, interactions qui varient selon le métal déposé.

— Pour des recouvrements supérieurs, la métallisation proprement dite commence. Le mode de recouvrement du métal sur le semiconducteur dépend alors du métal évaporé.

Ce processus en trois parties, observé pour le GaAs (110) est spécifique de ce semiconducteur. Ainsi, pour le Si(111) par exemple, le tout premier effet n'est pas observé.

Les propriétés caractéristiques du métal évaporé interviennent dans ces deux dernières étapes. Pour les deux métaux étudiés ici, on distingue :

— La formation (pour $\Theta_M\sim1$mc) d'un composé allié bidimensionnel.

Ce phénomène se traduit par ladisparition d'états de valence près du gap dansla zone de surface : en effet l'incorporation des atomes de cuivre ou d'or dans la première couche atomique de GaAs élimine des liaisons Ga-As. Comparé au comportement d'un métal de la même famille, l'argent, le comportement est différent. En effet, pour l'interface Ag/GaAs(110) aucune décroissance de densité d'états n'est observée à d'aussi faibles recouvrements. Si l'on compare aussi à la séquence Al, Ga, In, déjà étudiée au laboratoire, un effet d'alliage aussi marqué n'a pas été observé même dans le cas Al/GaAs (110) (réf II-1,III-10,C-1).

Quant au mode de recouvrement ultérieur de ces métaux sur le GaAs (110), il s'agit dans les deux cas d'une croissance en ilôts, plus larges pour l'or, croissance déjà observée par exemple pour In/GaAs(110).

Les différences qui se manifestent entre Ag et (Au,Cu), doivent être associées à des propriétés intrinsèques des métaux. Or nous ne pouvons mettre en cause ni la configuration électronique, ni le diamètre atomique (réf tableau III.1). Une différence apparaît cependant entre les trois métaux, où la position énergétique de la bande d est plus proche du niveau de Fermi pour Cu et Au que pour Ag. Cette différence pourrait être à l'origine de la plus forte interaction électronique observée lors de la formation des interfaces Au/GaAs (110) et Cu/GaAs (110).

Les études du recuit de ces deux interfaces font apparaître une différence de comportement entre les deux métaux. En effet, on remarque une pénétration du cuivre. A de si basses températures ($T \leqslant 500°C$) il ne peut s'agir que d'un processus de diffusion par intersticiel, certainement facilité par un diamètre atomique du cuivre relativement faible.Le recuit de l'interface Au/GaAs (110) semble quant à lui provoquer la formation d'un composé stable de l'or. La très forte électronégativité de l'or est peut-être associée à un tel comportement.

La technique de la spectroscopie de rendement de photoémission que nous employons, permet de suivre l'évolution de la densité d'états, du travail de sortie et de l'énergie d'ionisation jusqu'à un recouvrement de l'ordre de la mc. Au-delà de ce recouvrement apparaissent des incertitudes liées entre autre à l'inhomogénéité de la surface. Or, pour les interfaces étudiées ici, on observe la formation d'un alliage, la densité d'états d'interface n'est pas alors nécessairement achevée à la mc. Une éventuelle évolution de la barrière après la formation de l'alliage ne peut donc pas être exclue.

Les connaissances que nous avons sur les critères de formation d'une interface peuvent s'élargir par l'étude d'autres systèmes.

En effet, la surface (110) clivée du GaAs conserve sa composition, même après de forts recuits (réf C-2) où une diffusion du Ga sur la surface commence à être observée. Il serait alors enrichissant d'étudier la face (100) du GaAs où de notables différences de composition peuvent être introduites et permettre ainsi d'approfondir le rôle joué par la composition atomique de la surface.

Un autre aspect concerne le comportement de la densité d'états électroniques, dans la bande de valence, associée à l'alliage formé. Nous sommes en effet restreint au sommet de la bande de valence, il serait maintenant intéressant d'observer les variations des états de valence (en général) , lors de la formation de l'alliage.

## REFERENCES


0-1 L.J. BRILLSON : "The structure and properties of metal-semiconducteur interfaces". Surf. Sci. reports 2 (1982)

I-1 G.E. McGUIRE : "Auger electron spectroscopy reference manual".

I-2 W.A. COGHLAN, R.E. CLAUSING : "Atomic data".

I-3 R. KERN, G. LE-LAY, J.J. METOIS : Current topics in materials science. Volume 3, chapitre 3. E. KALDIS editeur (1979).

I.4 C.N. BERGLUND, W.E. SPICER : Phys. Rev. B6, 17 1030 (1964).

I-5 J.C. RIVIERE : Contemp. Phys. (1973)

I-6 A. MANY, Y. GOLDSTEIN, N.B. GROVER : "Semiconductor surfaces".

I-7 C.A. SEBENNE, D. BOLMONT, G.M. GUICHAR, M. BALKANSKI : Phys. Rev. B12 3280 (1975)

II-1 D. BOLMONT : Thèse d'état (1982)

II-2 C.A. SEBENNE : Nuovo Cimento 39B (1977) 768.

III-1 A.V. MACRAE, G.W. GOBELY : J. Appl. Phys. 35 1629 (1964)

III-2 A.R. LUBINSKY, C.B. DUKE, B.W. LEE, P. MARK : Phys. Rev. Lett. 36 1058 (1976).

III-3 S.Y. TONG, A.R. LUNINSKY, B.J. MRSTIK, M.A. VANHOVE : Phys. Rev. B17 3303 (1978).

III-4 R.J. MEYER, C.B. DUKE, A. PATTON, A. KAHN, E. SO, J.L. YEH : Phys. Rev. B19 5194 (1979)

III-5 J.D. JOANNOPOULOS, M.L. COHEN : Phys. Rev. B10 5075 (1974).

III-6 J.R. CHELIKOWSKY : Phys. Rev. B14 4724 (1976).

III-7 A. ZUNGER : Phys. Rev. B22 959 (1980)

III-8 K.C. PANDEY, J.L. FREEOUF, D.E. EASTMAN : J. Vac. Sci Technol. 14 904 (1977).

III-9 D.J. CHADI : Phys. Rev. B18 1800 (1978).

III-10 P. CHEN : Thèse d'état (1982)

III-11 D. BOLMONT, P. CHEN, F. PROIX, C.A. SEBENNE : J. Phys. C. 15 3639 (1982).

IV-1 R. LUDEKE, A. KOMA : J. Vac. Sci. Technol. 13 241 (1976).

IV-2 A. SPITZER, H. LUTH : Surf. Sci. 102 29 (1981).

IV-3 L.K. JORDAN, E.J. SCHEIBNER : Surf. Sci. 10 373 (1968).

IV-4 H. PAPP : Surf. Sci. 63 182 (1977).

IV-5 G. LE LAY, M. CARDONA : "Photoémission in solids II" Topics in applied physics vol. 27 (1979).

IV-6 M.G. GUICHAR : Thèse d'état (1978)

IV-7 G.M. GUICHAR, C.A. SEBENNE, G.A. GARRY : Phys. Rev. B14 4724 (1976)

IV-8 H. LUTH, M. BUCHEL, R. DORN, M. LIEHR, R. MATZ : Phys. Rev. B15 865 (1977)

IV-9 G.M. GUICHAR, M. BALKANSKI, C.A. SEBENNE : Surf. Sci. 86 273 (1979)

IV-10 C.D. THUAULT, G.M. GUICHAR, C.A. SEBENNE : Surf. Sci. 80 273 (1979)

IV-11 W. MONCH, R.S. BAUER, H. GRANT, R. MURSCHALL : J. Vac. Sci. Technol. 21 498 (1982).

IV-12 D. BOLMONT, P. CHEN, V. MERCIER, C.A. SEBENNE : Physica 17B 816 (1983).

IV-13 W.E. SPICER, P.W. CHYE, C.M. GARNER, I. LINDAU, P. PIANETTA : Surf. Sci. 86 763 (1979)

IV-14 G.M. GUICHAR, C.A. SEBENNE, G.A. GARRY : Phys. Rev. Lett. 37 1158 (1976).

IV-15 P. CHEN, D. BOLMONT, C.A. SEBENNE : J. Phys. C 15 6101 (1982)

V-1 A. CROSS : Thèse d'état (1981).

V-2 HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS 48

V-3 D. BOLMONT, P. CHEN, C.A. SEBENNE : Surf. Sci. 117 417 (1982).

V-4 P. CHEN, D. BOLMONT, C.A. SEBENNE : Second Trieste IUPAP Semiconductor simposium (1982).

V-5 R.Z. BACHRACH : J. Vac. Sci. Technol. 15 1340 (1980).

V-6 E.A. KRAUT, R.W. GRANT, J.R. WALDROP, S.P. KOWALCZYK : Phys. Rev. Lett. 44 1620 (1980

V-7 P.W. CHYE, I. LINDAU, P. PIANETTA, C.M. GARNER, C.Y. SU, W.E. SPICER : Phys. Rev. B18 5545 (1981)

V-8 P. SKEATH, C.Y. SU, I. LINDAU, W.E. SPICER : Appl. Phys. Lett. 39 (4) 349 (1981).

V-9 W.G. PETRO, I.A. BABALOLA, P. SKEATH, C.Y. SU, I. HINO, I. LINDAU, W.E. SPICER : J. Vac. Sci. Technol. 21 (2) 585 (1982).

V-10 C. BARRET : Thèse d'état (1981).

V-11 F. CHEKIR : Thèse de 3ème cycle. (1981).

VI-1 A.H. SINTA, J.M. POATES : Appl. Phys. Lett. 23 (12) 666 (1973)

VI-2 T.G. ANDERSON, S.P. SVENSSON : Surf. Science 110 (1981) 583

VI-3 G.Y. ROBINSON
J. Vacc. Sci. Technol. 13 884 (1976)

C-1 Journées 3-5 - Toulouse - Juillet 1983

C-2 A. AKREMI : Thèse de 3ème cycle (1982).